BAND XV NEUE FOLGE LIEFERUNG 1

BAND IX

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden - Halle, **H. V. Arny** - New York, **Y. Asahina** - Tokio, **G. Barger** - Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler** - New York, **R. Berg** - Königsberg, **G. Bertrand** - Paris, **W. Biltz** - Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **O. Dafert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský** - Brünn, **R. Eder** - Zürich, **S. Edlbacher** - Basel, **R. Ehrenberg** - Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. Faber**-Wien, **B. Flaschenträger**-Zürich, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **F. Fuhrmann** - Graz, **O. Fürth** - Wien, **W. Geilmann** - Hannover, **W. C. de Graaf** - Utrecht, **H. Gravestein** - Delft, **H. G. Greenish** - London, **R. Grengg** - Wien, **F. L. Hahn** - Frankfurt a. M., **M. Haitinger** - Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller** - Prag, **J. Heyrovský**-Prag, **L. van Itallie** - Leiden, **H. Jansch** - Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Heidelberg, **H. Kleinmann** - Berlin, **P. D. C. Kley** - Delft, **F. Knoop** - Tübingen, **L. Kofler** - Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **A. Martini** - Rosario, **A. Mayrhofer** - Wien, **L. B. Mendel** - New Haven, **A. Miolati** - Padova, **J. M. Nelson** - New York, **J. B. Niederl** - New York, **W. Nonnenbruch** - Prag, **F. Paneth** - Königsberg, **J. K. Parnas** - Lemberg, **V. Patzelt** - Wien, **W. Pauli** - Wien, **E. Philippi** - Innsbruck, **L. Pincussen** - Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Přibram**-Prag, **K. Rast**-Leverkusen, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **W. Stepp**-Breslau, **A. Stock**-Karlsruhe, **J. Stoklasa**-Prag, **K. Thomas**-Leipzig, **J. Tillmans**-Frankfurt a. M., **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch** - Bern, **C. Urbach** - Prag, **A. Viehoever** - Philadelphia, **C. Weygand** - Leipzig, **H. Winterstein**-Breslau, **O. Wintersteiner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen: pag.

F. Feigl: Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis organischer Verbindungen 1
I. Die Identifizierung der Atomgruppen $>C=S$ und $>C-SH$. Von F. Feigl (mit 1 Tabelle) 1
II. Nachweis von Carbonsäuren und deren Derivaten. Von F. Feigl, V. Anger und O. Frehden (mit 3 Tabellen) 9
III. Nachweis von Sulfosäuren. Von F. Feigl und V. Anger (mit 1 Tabelle) 23
I. M. Korenman: Über die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion (mit 1 Textfigur und 5 Tabellen) 25
N. S. Poluektoff: Über den Nachweis von Selen und Tellur nebeneinander . . 32
A. Friedrich: Über ein verbessertes Modell der vereinfachten Salvioni-Federwaage (mit 1 Textfigur) 35
F. Hecht und H. Krafft-Ebing: Zur Mikroanalyse der Uraninite (mit 2 Tabellen) 39
A. Kofler und A. Hauschild: Über die Polymorphie des α-Follikelhormons (mit 3 Textfiguren und 2 Tafeln 55
A. Kofler und J. Geyr: Zum mikrochemischen Nachweis des Cumarins (mit 2 Textfiguren) 67
R. Fischer und A. Moor: Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe der Mikroschmelzpunktbestimmung. II. Mitteilung (mit 1 Tabelle und 1 Tafel) 74
R. Links: Hahnlose Mikrobürette mit Sperrflüssigkeit für Serienbestimmungen (mit 3 Textfiguren) 87
J. V. Dubský und J. Trtílek: Merkurimetrische Jodbestimmung unter Benützung von Diphenylcarbazon als Indikator 95
J. V. Dubský, J. Trtílek und A. Okáč: Makro- und Mikronachweis der salpetrigen Säure, insbesondere mit Chrysean 99
F. Rappaport und D. Rappaport: Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Kalziums in 0,2 ccm Serum (mit 1 Textfigur und 2 Tabellen) 107
F. Rappaport und R. Pistiner: Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Zuckers in 0,02 ccm Blut (Plasma usw.) (mit 1 Tabelle) 111
P. Krumholz und J. V. Sanchez: Über den Nachweis von Zink durch eine induzierte Fällung (mit 2 Tabellen) . . . 114
F. Bilger, W. Halden und M. K. Zacherl: Über die quantitative Bestimmung des Ergosterins und der Gesamtsterine in der Hefe (mit 2 Textfiguren und 10 Tabellen) 119

Sammelreferat:

Z. Stary: Mikrobestimmung des Nickels und Kobalts 140
Bücherschau 151
Varia 158

Mit 13 Abbildungen im Text, 3 Tafeln und 28 Tabellen.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1934

Wir empfehlen beiliegende Prospekte besonderer Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach Prof. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach Prof. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach Doz. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie

Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

Unsere Vertretung in U. S. A.:

MICROCHEMICAL SERVICE

30 Van Zandt Ave., Douglaston, New York

BAND XV NEUE FOLGE 1934

BAND IX

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden - Halle, **H. V. Arny** - New York, **Y. Asahina** - Tokio, **G. Barger** - Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler** - New York, **R. Berg** - Königsberg, **G. Bertrand** - Paris, **W. Biltz** - Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **O. Dafert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský** - Brünn, **R. Eder** - Zürich, **S. Edlbacher** - Basel, **R. Ehrenberg** - Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. Faber**-Wien, **B. Flaschenträger**-Zürich, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **F. Fuhrmann** - Graz, **O. Fürth**-Wien, **W. Geilmann** - Hannover, **W. C. de Graaf** - Utrecht, **H. Gravestein** - Delft, **H. G. Greenish** - London, **R. Grengg** - Wien, **F. L. Hahn** - Paris, **M. Haitinger** - Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**- Prag, **J. Heyrovský**-Prag, **L. van Itallie** - Leiden, **H. Jansch** - Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Heidelberg, **H. Kleinmann** - Berlin, **P. D. C. Kley** - Delft, **F. Knoop** - Tübingen, **L. Kofler** - Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **G. Lunde**-Stavanger **K. L. Maljaroff**-Moskau, **A. Martini** - Rosario, **J. W. Matthews** - London, **A. Mayrhofer** - Wien, **L. B. Mendel** - New Haven, **A. Miolati** - Padova, **J. M. Nelson** - New York, **J. B. Niederl** - New York, **W. Nonnenbruch** - Prag, **F. Paneth** - London, **J. K. Parnas** - Lemberg, **V. Patzelt** - Wien, **W. Pauli** - Wien, **E. Philippi** - Innsbruck, **L. Pincussen** - Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Přibram**-Prag, **K. Rast**-Leverkusen, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff** - Breslau, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Starkenstein** - Prag, **Z. Stary** - Prag, **W. Stepp** - Breslau, **A. Stock**-Karlsruhe, **J. Stoklasa** - Prag, **K. Thomas**-Leipzig, **J. Tillmans** - Frankfurt a. M., **A. Tschermak-Seysenegg** - Prag, **A. Tschirch** - Bern, **C. Urbach** - Prag, **A. Viehoever** - Philadelphia, **C. Weygand** - Leipzig, **H. Winterstein**-Breslau, **O. Wintersteiner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Mit 38 Abbildungen im Text, 6 Tafeln
und 55 Tabellen

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1934

INHALTSVERZEICHNIS.

A. ORIGINALABHANDLUNGEN.

Seite

ANGER, V., siehe FEIGL, F., V. ANGER und O. FREHDEN, bezw. FEIGL, F., V. ANGER und R. ZAPPERT.

BAILEY, A. J., and R. J. ROBINSON, Micro-Determination of Acetyl . . . 233

BENEDETTI-PICHLER, A. A., and W. F. SPIKES, jr., The use of Potassium Mercuri-Selenocyanate as a Reagent in Qualitative Microanalysis . . 271

BENEDETTI-PICHLER, A. A., and W. F. SPIKES, jr., A note on the use of Potassium Mercuri-Thiocyanate as a Mircochemical Reagent . . . 288

BILGER, F., W. HALDEN und M. K. ZACHERL, Über die quantitative Bestimmung des Ergosterins und der Gesamtsterine in der Hefe . . . 119

BRDIČKA, R., Polarographische Mikrobestimmung von Cystin und Cystein in Hydrolysaten von einigen Proteinen 167

DUBSKÝ, J. V., und J. TRTÍLEK, Merkurimetrische Jodbestimmung unter Benützung von Diphenylcarbazon als Indikator 95

DUBSKÝ, J. V., J. TRTÍLEK und A. OKÁČ, Makro- und Mikronachweis der salpetrigen Säure, insbesondere mit Chrysean 99

FEIGL, F., Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen. I. Die Identifizierung der Atomgruppen $>C=S$ und $>C-SH$ 1

FEIGL, F., V. ANGER und O. FREHDEN, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen. II. Nachweis von Carbonsäuren und deren Derivaten 9

FEIGL, F., und V. ANGER, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen. III. Nachweis von Sulfosäuren 23

FEIGL, F., V. ANGER und O. FREHDEN, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen. IV. Nachweis von Nitrosoverbindungen 181

FEIGL, F., V. ANGER und R. ZAPPERT, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen. V. Nachweis von Hydrazinderivaten 190

FISCHER, R., Apparate und Methoden der Mikrosublimation 247

FISCHER, R., und A. MOOR, Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe der Mikroschmelzpunktbestimmung. II. 74

Seite

FREHDEN, O., siehe FEIGL, F., V. ANGER und O. FREHDEN.
FRIEDRICH, A., Über ein verbessertes Modell der vereinfachten Salvioni-Federwaage 35
GEYR, J., siehe KOFLER, A., und J. GEYR.
HALDEN, W., siehe BILGER, F., W. HALDEN und M. K. ZACHERL.
HARTNER, F., Über die Bestimmung des Broms im Blute 195
HAUSCHILD, A., siehe KOFLER, A., und A. HAUSCHILD.
HECHT, F., und H. KRAFFT-EBING, Zur Mikroanalyse der Uraninite (Kontrolle mittels Standardlösungen) 39
HERZFELD, E., Über eine einfache tyndallmetrische Methode zur Messung von Lipasewirkungen 227
HERZFELD, E., Über eine neue Modifikation der Folin'schen Harnsäurebestimmungsmethode 305
KOFLER, A., Zum mikrochemischen Nachweis des Koffeins und Theobromins 319
KOFLER, A., und J. GEYR, Zum mikrochemischen Nachweis des Cumarins 67
KOFLER, A., und A. HAUSCHILD, Über die Polymorphie des α-Follikelhormons 55
KOFLER, L., Über einen Mikroschmelzpunktapparat mit am Apparat geeichtem Thermometer 242
KORENMAN, I. M., Über die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion . . . 25
KORENMAN, I. M., Eine Schnellmikromethode zur Manganbestimmung . . 289
KORENMAN, I. M., Eine Schnellmikrobestimmung des Eisens 315
KRAFFT-EBING, H., siehe HECHT, F., und H. KRAFFT-EBING.
KRUMHOLZ, P., und J. V. SANCHEZ, Über den Nachweis von Zink durch eine induzierte Fällung 114
KÜHNEL HAGEN, S., Notiz zum Nachweis kleiner Fluormengen 313
LINKS, R., Hahnlose Mikrobürette mit Sperrflüssigkeit für Serienbestimmungen 87
MOOR, A., siehe FISCHER, R., und A. MOOR.
OKÁČ, A., siehe DUBSKÝ, J. V., J. TRTÍLEK und A. OKÁČ.
PISTINER, R., siehe RAPPAPORT, F., und R. PISTINER.
POLUEKTOFF, N. S., Über den Nachweis von Selen und Tellur nebeneinander 32
RAPPAPORT, D., siehe RAPPAPORT, F., und D. RAPPAPORT.
RAPPAPORT, F., Eine Apparatur zur Herstellung von doppelt destilliertem Wasser 302
RAPPAPORT, F., und R. PISTINER, Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Zuckers in 0,02 Kubikzentimeter Blut (Plasma usw.) 111
RAPPAPORT, F., und D. RAPPAPORT, Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Kalziums in 0,2 Kubikzentimeter Serum 107
ROBINSON, R. J., siehe BAILEY, A. J., and R. J. ROBINSON.
SANCHEZ, J. V., siehe KRUMHOLZ, P., und J. V. SANCHEZ.
SPIKES, W. F., jr., siehe BENEDETTI-PICHLER, A. A., and W. F. SPIKES jr.
STEIGER, B., siehe WÖLBLING, H., und B. STEIGER.

Seite

Trtílek, J., siehe Dubský, J. V., und J. Trtílek, bezw. Dubský, J. V., J. Trtílek und A. Okáč.

Urbach, C., Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers. XII. Mitteilung 207

Ware Wellwood, G., Note on the use of Cerium Dioxide in the Determination of Carbon and Hydrogen by the Pregl Method 237

Wölbling, H., und B. Steiger, Über Rubeanwasserstoff als Mikroreagens auf die Elemente der Platin-Gruppe 295

Zacherl, M. K., siehe Bilger, F., W. Halden und M. K. Zacherl.

Zappert, R., siehe Feigl, F., V. Anger und R. Zappert.

B. SAMMELREFERATE.

Jirkovský, R., Elektrographische Methoden 331

Stary, Z., Mikrobestimmung des Nickels und Kobalts 141

C. BÜCHERSCHAU 151, 343

D. VARIA 158, 346

BEIHEFT:

Literaturnachweis mikrochemischer Arbeiten.
Erscheinungen des Jahres 1933.
Erster Teil.

SACHREGISTER.

MIKROCHEMIE, BAND XV (1934).

(Die ***kursiv*** gedruckten Schlagwörter betreffen Referate.)

Seite

Achema VII. — Das chemische Laboratorium auf der Achema VII . . 159
Acetyl, Micro-Determination of Acetyl (A. J. Bailey, R. J. Robinson) 233
Aldehyde, Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe der Mikroschmelzpunktbestimmung (R. Fischer und A. Moor) 74
Ausstellungsführer, herausgegeben von der Dechema 345
Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe (W. Geilmann) 343
Brom, Über die Bestimmung des Broms im Blute (F. Hartner) . . . 195
Buchner, M. — Nachruf 160
Carbonsäureanhydride, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen (F. Feigl, V. Anger und O. Frehden) 9
Carbonsäurechloride, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen (F. Feigl, V. Anger und O. Frehden) 9
Carbonsäureester, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen (F. Feigl, V. Anger, O. Frehden) 9
Carbonsäuren, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen (F. Feigl, V. Anger und O. Frehden) 9
Cerdioxyd, Note on the use of Cerium Dioxyde in the Determination of Carbon and Hydrogen by the Pregl Method (G. Ware Wellwood) 237
Cumarin, Zum mikrochemischen Nachweis des Cumarins (A. Kofler und J. Geyr) 67
Cysteïn, Polarographische Mikrobestimmung von Cystin und Cysteïn in Hydrolysaten von einigen Proteinen (R. Brdička) 167
Cystin, Polarographische Mikrobestimmung von Cystin und Cysteïn in Hydrolysaten von einigen Proteinen (R. Brdička) 167

Seite

Dechema. — Hauptversammlung 159

Doppeltdestilliertes Wasser, Eine Apparatur zur Herstellung von doppeltdestilliertem Wasser (F. Rappaport) 302

Eisen, Eine Schnellmikrobestimmung des Eisens (I. M. Korenman) . . 315

Elektrographische Methoden. Sammelreferat (R. Jirkovský) . . . 331

Elektrophorese, Elektroosmose und Elektrodialyse in Flüssigkeiten (P. H. Prausnitz und J. Reitstöcker) 152

Ergosterin, Über die quantitative Bestimmung des Ergosterins und der Gesamtsterine in der Hefe (F. Bilger, W. Halden und M. K. Zacherl) 119

Esternachweis, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen (F. Feigl, V. Anger und O. Frehden) 9

Fluor, Notiz zum Nachweis kleiner Fluormengen (S. Kühnel Hagen) 313

Follikelhormon, Über die Polymorphie des α-Follikelhormons (A. Kofler und A. Hauschild) 55

Grundriß der physikalischen Chemie (A. Eucken) 156

Haim, E., Festgruß zum 60. Geburtstag 158

Harnsäure, Über eine neue Modifikation der Folin'schen Harnsäurebestimmungsmethode (E. Herzfeld) 305

Hydrazinderivate, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen (F. Feigl, V. Anger, R. Zappert) 190

Jod, Merkurimetrische Jodbestimmung unter Benützung von Diphenylcarbazon als Indikator (J. V. Dubský und J. Trtílek) 95

Jodstärkereaktion, Über die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion (I. M. Korenman) 25

Kalium-Quecksilber-Selencyanat, The use of Potassium Mercuri-Selenocyanate as a Reagent in Qualitative Microanalysis (A. A. Benedetti-Pichler, W. F. Spikes jr.) 271

Kalium-Quecksilber-Thiocyanat, A note on the use of Potassium Mercuri-Thiocyanate as a Microchemical Reagent (A. A. Benedetti-Pichler, W. F. Spikes jr.) 288

Kalzium, Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Kalziums in 0,2 Kubikzentimeter Serum (F. Rappaport und D. Rappaport) 107

Ketone, Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe der Mikroschmelzpunktbestimmung (R. Fischer und A. Moor) 74

Kobalt, Sammelreferat: Mikrobestimmung des Nickels und Kobalts (Z. Stary) 141

Koffein, Zum mikrochemischen Nachweis des Koffeins und Theobromins (A. Kofler) 319

Kohlenstoff-Wasserstoff, Note on the use of Cerium Dioxyde of Carbon and Hydrogen by the Pregl Method (G. Ware Wellwood) . . . 237

Seite

Leitfähigkeit der Elektrolyte, The Conductivity of Solutions (C. W. Davies) 155

Lipase, Über eine einfache tyndallmetrische Methode zur Messung von Lipasewirkungen (E. Herzfeld) 227

Mangan, Eine Schnellmikromethode zur Manganbestimmung (I. M. Korenman) 289

Mathematische Methoden für Versuchsansteller auf den Gebieten der Naturwissenschaften, Landwirtschaft und Medizin (W. U. Behrens) 343

Metallurgie, Deutsch-englisches und englisch-deutsches Fachwörterbuch der Metallurgie (Eisen- und Metallhüttenkunde) (H. Freemann) . 157, 344

Mikrobürette, Hahnlose Mikrobürette mit Sperrflüssigkeit für Serienbestimmungen (R. Links) 87

Microchemical Club of Great Britain. — First Annual General Meeting 160

Mikrochemiekurse 162, 347

Mikroschmelzpunktapparat, Über einen Mikroschmelzpunktapparat mit am Apparat geeichtem Thermometer (L. Kofler) 242

Mikrosublimation, Apparate und Methoden der Mikrosublimation (R. Fischer) 247

Molisch, Hans, Erinnerungen und Welteindrücke eines Naturforschers . . 344

Müller, W. J. — 60. Geburtstag 346

Nernst W., Festgruß zum 70. Geburtstag 165

Nickel, Sammelreferat: Mikrobestimmung des Nickels und Kobalts (Z. Stary) 141

Nitrosoverbindungen, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen (F. Feigl, V. Anger, O. Frehden) 181

Nutzwasser, Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers. XII. Mitteilung (C. Urbach) 207

Optische Messungen des Chemikers und Mediziners (F. Löwe) . . 153

Organische Verbindungen, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen (F. Feigl, V. Anger, O. Frehden, bezw. R. Zappert) 1, 9, 23, 181, 190

Platin-Gruppe, Über Rubeanwasserstoff als Mikroreagens auf die Elemente der Platin-Gruppe (H. Wölbling, B. Steiger) 295

Praktikum der organischen und physiologischen Chemie für Mediziner (E. Schadendorff) 154

Pregl-Preis für 1934 347

Rubeanwasserstoff, Über Rubeanwasserstoff als Mikroreagens auf die Elemente der Platin-Gruppe (H. Wölbling, B. Steiger) 295

Salpetrige Säure, Makro- und Mikronachweis der salpetrigen Säure, insbesondere mit Chrysean (J. V. Dubský, J. Trtílek und A. Ostáč) 99

Salvioni-Federwaage, Über ein verbessertes Modell der vereinfachten Salvioni-Federwaage (A. Friedrich) 35

Seite

Selen, Über den Nachweis von Selen und Tellur nebeneinander (N. S. Poluektoff) 32

Stereochemie (K. Freudenberg) 151, 345

Struktur der Materie (P. Debye) 155

Sulfosäuren, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen (F. Feigl und V. Anger) 23

Tellur, Über den Nachweis von Selen und Tellur nebeneinander (N. S. Poluektoff) 32

Theobromin, Zum mikrochemischen Nachweis des Koffeins und Theobromins (A. Kofler) 319

Trinkwasser, Die stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers. XII. Mitteilung (C. Urbach) 207

Tschermak-Seysenegg, A., Ehrendoktor der Wiener Tierärztlichen Hochschule 346

Uraninite, Zur Mikroanalyse der Uraninite. (F. Hecht und H. Krafft-Ebing) 39

Verein deutscher Chemiker. — 47. Hauptversammlung 158

Vortrag, „Ausgewählte Kapitel aus der Mikrochemie", gehalten von Prof. Dr. J. B. Niederl und Prof. Dr. A. A. Benedetti-Pichler *(Varia)* 158

Zink, Über den Nachweis von Zink durch eine induzierte Fällung (P. Krumholz und J. V. Sanchez) 114

Zucker, Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Zuckers in 0,02 Kubikzentimeter Blut (Plasma usw.) (F. Rappaport und R. Pistiner) 111

DRUCK ELBEMÜHL, WIEN, IX., BERGGASSE 31

Originalabhandlungen.

Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis organischer Verbindungen. (I.)

Von

F. Feigl.

Aus dem II. chem. Universitätsinstitut in Wien.

(Eingelangt am 19. Januar 1934.)

Die Verwendung von Tüpfelreaktionen für den Nachweis anorganischer Verbindungen[1] hat sich vielfach bewährt und deshalb bereits weitgehende Verbreitung gefunden. Es darf als sicher gelten, daß nach den zu erreichenden Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen die Tüpfelanalyse als mikrochemische Arbeitsmethodik angesprochen und den klassischen Methoden der Mikrochemie durch Kristallfällung, Farbreaktionen usw. an die Seite gestellt werden kann.

Weniger Beachtung hat bisher der Nachweis organischer Verbindungen durch Tüpfelreaktionen[2] gefunden, doch scheint es, daß auch hier, insbesondere bei Farbreaktionen, Nachweise in Form von Tüpfelreaktionen zweckmäßig sein dürften.

Über eigene diesbezügliche Erfahrungen und Untersuchungen soll in dieser Zeitschrift in einigen Mitteilungen berichtet werden. Wir beginnen mit der Beschreibung der mikrochemischen Verwertung einer Reaktion, die auch zur Konstitutionsaufklärung Verwendung finden kann.

[1] F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931.

[2] Soweit aus der Literatur ersichtlich, ist erstmalig von F. Feigl und E. Chargaff (Ztschr. analyt. Chem., **74**, 376 [1928]) eine Tüpfelreaktion zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff beschrieben worden; später hat I. M. Korenman (Journ. chem. Ind., 8, 508 [1931]; C., **1931**, II, 601) eine Reihe von bekannten Farbreaktionen organischer Verbindungen im Hinblick auf eine Durchführung in Form von Tüpfelreaktionen überprüft und zum Teil auch die hierbei erreichbaren Erfassungsgrenzen angegeben.

Die Identifizierung der Atomgruppen $\rangle C=S$ und $\rangle C-SH$.

(Nach Versuchen von Herrn O. Frehden.)

Der eine von uns hat an anderer Stelle gezeigt[3], daß die von F. Raschig[4] erstmalig beobachtete katalytische Beschleunigung der Umsetzung zwischen Natriumazid und Jod durch Thiosulfat sich dazu verwenden läßt, um sowohl Thiosulfat als auch andere anorganische Verbindungen, die zweiwertigen Schwefel enthalten, also Sulfide und Rhodanide, einwandfrei zu erkennen. Die Umsetzung

$$2\,NaN_3 + J_2 = 2\,NaJ + 3\,N_2$$

verläuft für sich allein unmeßbar langsam, geht aber unter Stickstoffentwicklung sehr schnell vor sich, wenn auch nur Spuren von löslichen oder unlöslichen Sulfiden, Rhodaniden oder Thiosulfaten zugesetzt werden. Es war auf diese Weise möglich, außerordentlich empfindliche Nachweise für die genannten Verbindungen auszuarbeiten, die den Vorteil besitzen, zugleich weitgehend spezifisch zu sein.

Zur Auslösung der Jodazidreaktion ist auch der Schwefel in solchen organischen Verbindungen geeignet, welche die Atomgruppe $\rangle C=S$ und $\rangle C-SH$ enthalten. Andere Schwefelverbindungen, z. B. Thioäther (R-S-R), Disulfide (R-S-S-R), Sulfone ($R-SO_2-R$), Sulfinsäuren ($R-SO_2H$) und Sulfosäuren ($R-SO_3H$), bezw. die Salze der letztgenannten Verbindungen reagieren nicht. Es ist deshalb möglich, die Jodazidreaktion zum Nachweis bestimmter Verbindungen und zur Identifizierung der genannten Atomgruppen zu verwenden, was für Fragen der Konstitutionsaufklärung von Bedeutung sein kann.

Zur Ausführung des Nachweises sind nur minimale Mengen der Probe erforderlich. Man kann so vorgehen, daß man auf einem Uhrglas einen Tropfen einer Lösung der zu prüfenden Verbindung in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel[5] mit einem Tropfen

[3] F. Feigl, Ztschr analyt. Chem., **74**, 369 (1928).

[4] F. Raschig, B., **48**, 2088 (1915).

[5] Schwefelkohlenstoff darf nicht als Lösungsmittel verwendet werden, da es mit einer Jodazidlösung reagiert; vgl. hiezu F. Feigl und E. Chargaff. Ztschr. analyt. Chem., **74**, 376 (1928).

einer Jodazidlösung versetzt und auf die Entstehung von Stickstoffbläschen achtet. Es kann auch eine feste oder flüssige Substanz, eventuell nach Verdunstung des Lösungsmittels direkt mit einem Tropfen des Reagens angetüpfelt werden; im letzteren Falle ist ein positiver Ausfall der Reaktion auch bei ganz kleinen Substanzmengen besonders deutlich erkennbar.

Das Reagens wurde durch Auflösung von 3 g Natriumazid in 100 ccm 0,1 n-Jodlösung bereitet; diese Lösung ist monatelang haltbar. In nachstehender Tabelle sind die von uns untersuchten Verbindungen nebst den erzielten Erfassungsgrenzen angegeben; da bei organischen Lösungen infolge der verschiedenen Oberflächenspannung die Tropfengröße nicht konstant ist, wurde jeweils die Tropfenzahl pro Kubikzentimeter gesondert bestimmt, um die für die Errechnung der Grenzkonzentration erforderliche Volumsangabe zu erhalten. Von einer Angabe der von uns überprüften Sulfone, Disulfide, Thioäther, Sulfinsäuren und Sulfosäuren sehen wir ab und bemerken lediglich, daß bei keiner der von uns überprüften Verbindungen (etwa 25) mit der oben angegebenen Reagenzlösung ein positiver Ausfall der Reaktion festgestellt werden konnte (Tabelle I).

Verhalten von Schwefelfarbstoffen gegenüber Jodazidlösungen.

Bekanntlich werden die sogenannten Schwefelfarbstoffe, deren Konstitution zumeist noch unbekannt ist, durch Verschmelzen von aromatischen Aminen und Diaminen mit Alkalipolysulfiden erhalten; es erschien deshalb von Interesse, das Verhalten von Schwefelfarbstoffen bei der Jodazidreaktion zu untersuchen, um durch einen positiven Ausfall der Reaktion eine Unterscheidung von anderen Farbstoffen vornehmen zu können. Soweit sich aus der geringen Zahl der von uns untersuchten Farbstoffe[6] ein Schluß ziehen läßt, scheint dies auch tatsächlich der Fall zu sein. Zur Untersuchung wurden wenige Milligramm der festen, trockenen oder mit Wasser angefeuchteten Farbstoffe verwendet.

1. Primulingelb: Keine Reaktion.
2. Katigenbraun extra: Starke Stickstoffentwicklung.

[6] Wir danken an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. J. Pollak, Vorstand des Universitätsinstituts für chemische Technologie, für die freundliche Überlassung von Farbstoffen.

Tabelle I.

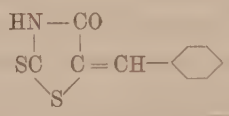
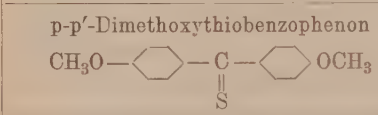
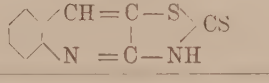
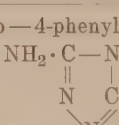
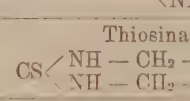
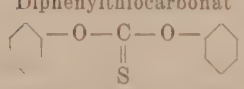
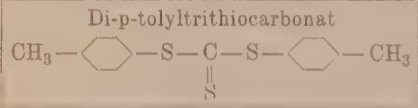
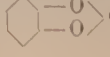
Nr.	Name Formel	Erfassungsgrenze Grenzkonzentration	Lösungsmittel	Tropfenzahl pro cm^3	Anmerkung
1	β-Benzylidenrhodanin 	0,02 γ 1:10,000.000	Aceton $+ H_2O$	50	
2	p-p′-Dimethoxythiobenzophenon 	0,1 γ 1:200.000	Aceton $+ H_2O$	50	
3	Chinrhodin 	0,1 γ 1:200.000	Aceton $+ H_2O$	50	Bei Eintrocknenlassen E. f. Gr. 0,01 g
4	3-Amino—4-phenyl—5-thiotriazol 	0,03 γ 1:1,000.000	Aceton $+ H_2O$	30	
5	Thiocarbamid 	0,005 γ 1:10,000.000	H_2O	20	
6	Thiosinamin 	0,1 γ 1:200.000	Aceton $+ H_2O$	50	
7	symm. Diphenylsulfoharnstoff 	0,06 γ 1:200.000	Alkohol $+ H_2O$	80	
8	Diphenylthiocarbonat 	1 γ 1:20.000	Aceton $+ H_2O$	50	
9	Di-p-tolyltrithiocarbonat 	0,1 γ 1:200.000	Aceton $+ H_2O$	50	
10	Brenzcatechinthiocarbonat 	0,02 γ 1:1,000.000	Aceton $+ H_2O$	50	

Tabelle I (Fortsetzung).

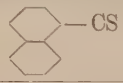
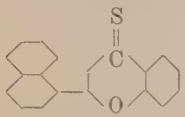
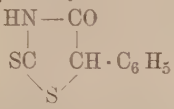
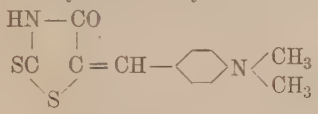
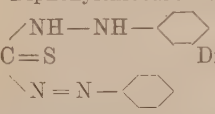
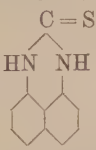
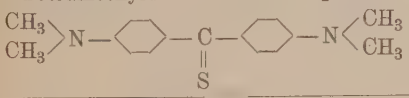
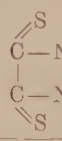
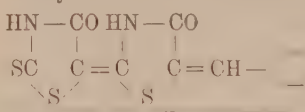
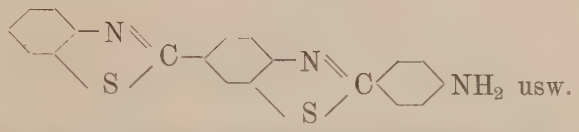
Nr.	Name Formel	Erfassungs-grenze Grenz-konzentration	Lösungs-mittel	Tropfenzahl pro cm^3	Anmerkung
11	α-Naphtyl-carbodithiosäure-Methylester 	0,12 γ 1:100.000	Methyl-Alkohol	80	
12	4-Thio-α-Naphtoflavon 	0,02 γ 1:1,000.000	Aceton $+H_2O$	55	
13	β-Phenylrhodanin 	0,02 γ 1:1,000.000	Aceton $+H_2O$	50	
14	β-Dimethylamidobenzylidenrhodanin 	0,1 γ 1:200.000	Aceton $+H_2O$	46	
15	Diphenylthiocarbazon  Dithizon	2,5 γ 1:10.000	Aceton $+H_2O$	43	
16	Thioketodihydroperimidin 	0,11 γ 1:100.000	Eisessig	90	
17	Tetramethyldiamidothiobenzophenon 	1 γ 1:20.000	Aceton $+H_2O$	53	
18	Phenylsenföl 	0,25 γ 1:100.000	Aceton $+H_2O$	42	

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Name Formel	Erfassungsgrenze . Grenzkonzentration	Lösungsmittel	Tropfenzahl pro cm^3	Anmerkung
19	Allylsenföl $SC:N \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2$	15 γ 1:2000	Aceton $+ H_2O$	35	
20	Thioessigsäure $CH_3 \cdot COSH$	0,0003 γ 1:100,000.000	Aceton $+ H_2O$	30	
21	Methylxanthogensäuremethylester $CH_3 \cdot OCS \cdot S \cdot CH_3$	0,03 γ 1:1,000.000	Aceton $+ H_2O$	30	
22	Rubeanwasserstoffsäure 	0,03 γ 1:1,000.000	Aceton $+ H_2O$	28	
23	Kaliumxanthogenat $C_2H_5O \cdot CS \cdot SK$	0,04 γ 1:1,000.000	H_2O	25	
24	Benzyliden-Rhodanal-Rhodanin 	0,3 γ 1:100.000	Aceton $+ H_2O$	35	
25	Rhodanin 	0,003 γ 1:10,000.000	Aceton $+ H_2O$	35	
26	μ-Thioketo-α-Oxo-Tetrahydrooxazol 	0,17 γ 1:200.000	Aceton $+ H_2O$	28	
27	Acetamidcarbothiolonglykolsäure $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,03 γ 1:1,000.000	Aceton $+ H_2O$	28	Bei der letzten Verdünnung Reaktion erst nach einigem Stehen
28	Thioglykolsäure $CH_2SH \cdot COOH$	0,05 γ 1:1.000.000	H_2O	20	
29	Thioglykolsäureanilid $CH_2SH \cdot CO \cdot HN \cdot C_6H_5$	0,01 γ 1:5,000.000	H_2O	20	

3. Katigenbrillantgrün: Stickstoffentwicklung.
4. Katigengelb 66, extra: Sehr starke Stickstoffentwicklung.
5. Katigenschwarz S. W., extra: Sehr starke Stickstoffentwicklung.
6. Katigenindigo C. L., extra: Sehr starke Stickstoffentwicklung.
7. Katigenviolett 3 K: Sehr starke Stickstoffentwicklung.

Primulingelb ist einer der wenigen Schwefelfarbstoffe, deren Konstitution bekannt ist. Als Gemisch von Di- und Trithiazolverbindungen[7]



enthält es auch lediglich ätherartig gebundenen Schwefel, womit das Ausbleiben der Jodazidreaktion im Einklang steht.

Ein positiver Ausfall der Reaktion ist auch an mit Schwefelfarbstoffen gefärbte Baumwolle (s. u.) zu erkennen, es genügt hierzu, einen Faden des zu prüfenden Gewebes auf einem Uhrglas mit der Jodazidlösung zu betupfen, wonach dann (besonders gut unter Zuhilfenahme einer Lupe) an der Oberfläche der Fäden ein Absetzen von Stickstoffbläschen zu beobachten ist.

Unterscheidung von tierischen und pflanzlichen Fasern durch die Jodazidreaktion.

Zum Unterschied von pflanzlichen Fasern, welche stickstofffrei sind, enthalten tierische Fasern in den Eiweißstoffen durch die Cysteinkomponente schwefelhaltige Verbindungen mit einer gegen Jodazid reaktionsfähigen SH-Gruppe. Man kann daher die Jodazidreaktion zur Unterscheidung von Wolle und Baumwolle verwenden.

Die zu prüfende Faser oder ein Gewebestück wird auf einem Uhrglas mit einem Tropfen Wasser oder Azeton befeuchtet und ein bis zwei Tropfen der Jodazidlösung zugesetzt. Nach kurzer Zeit ist die Wollfaser mit Bläschen bedeckt, während an der Baumwoll-

[7] Vgl. P. KARRER, Lehrbuch der organischen Chemie, 1933, S. 625.

faser keine Blasenbildung stattfindet. Baumwollfaser färbt sich gleichzeitig durch Adsorption von Jod dunkelviolett, während die blasenbedeckte Wollfaser ungefärbt bleibt. Der Versuch wurde sowohl mit gebleichter wie auch mit ungebleichter Baumwollfaser ausgeführt. In beiden Fällen war Violettfärbung, aber keine Blasenbildung wahrzunehmen. Auch mit einem Stückchen von Halbwolle läßt sich durch den positiven Ausfall der Jodazidreaktion die Gegenwart von tierischen Fasern erkennen.

Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen. (II.)

Von

F. Feigl, V. Anger und O. Frehden.

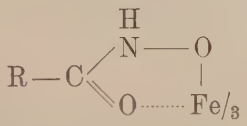
Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium Wien.

(Eingelangt am 19. Januar 1934.)

Nachweis von Carbonsäuren und deren Derivaten.

(Carbonsäuren-, -anhydride, -ester, -halogenide.)

Es ist bekannt, daß die sogenannten Hydroxamsäuren R—CO (NHOH) in saurer Lösung mit Ferrichlorid unter Rot- oder Violettfärbung reagieren. Für diese Farbreaktion ist die in sämtlichen Hydroxamsäuren enthaltene saure CO (NHOH)-Gruppe verantwortlich, die sich mit dem Ferri-Ion unter Bildung eines innerkomplexen Salzes umsetzt. A. Werner[1] hat diesen durchweg tieffarbigen Salzen die Koordinationsformel



zugeschrieben.

Derartige Hydroxamsäuren sind aus Carbonsäureanhydriden, -estern, -amiden und -halogeniden mit Hydroxylamin, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkali, leicht herstellbar. Die diesbezüglichen Umsetzungen gehorchen nachstehenden Reaktionsgleichungen:

[1] A. Werner, Ber., **41**, 1069 (1908).

$$\begin{matrix} R-CO \\ R-CO \end{matrix}\!\!>\!O + NH_2OH \xrightarrow{HCl} R-CO(NHOH) + R-COOH$$

$$R-COO-C_2H_5 + NH_2OH \xrightarrow{NaOH} R-CO(NHOH) + C_2H_5OH$$

$$R-CONH_2 + NH_2OH \xrightarrow{Na_2CO_3} R-CO(NHOH) + NH_3$$

$$R-COCl + NH_2OH + Na_2CO_3 \rightarrow R-CO(NHOH) + NaCl + NaHCO_3$$

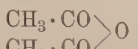
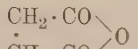
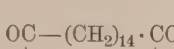
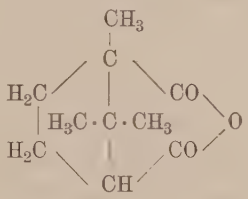
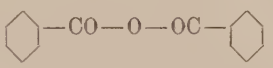
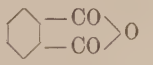
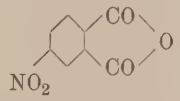
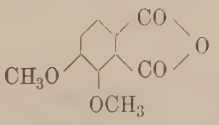
Wir haben die oben angeführten Bildungsweisen von Hydroxamsäuren und die daranschließende Eisensalzbildung im Hinblick auf eine analytische Auswertung untersucht und gefunden, daß die Umsetzungen (eine Ausnahme bilden die langsam reagierenden Säureamide) so schnell vor sich gehen, daß darauf Nachweise von Anhydriden, Estern und Halogeniden gegründet werden können. Ferner konnte festgestellt werden, daß freie Carbonsäuren, wie zu erwarten stand, von Thionylchlorid schnell in Säurechloride überführt werden können, und so auch ein Nachweis von freien Carboxylgruppen durch die Eisen-(III)Salz-Hydroxamsäureaktion möglich ist. Die nachfolgend beschriebenen Nachweise lassen sich mit einfachen Behelfen in Form von Tüpfelreaktionen durchführen und liefern hierbei so niedere Erfassungsgrenzen, daß sie für mikrochemische Zwecke brauchbar sind.

Die leichte Erkennbarkeit von Carbonsäuren und deren Derivaten kann sowohl für Fragen der Konstitutionsaufklärung als auch, wie im nachstehenden gezeigt wird, für bestimmte Reinheitsprüfungen angewendet werden, die bisher nur in sehr umständlicher Weise möglich wären.

1. Nachweis von Carbonsäureanhyriden.

Man löst das Anhydrid in Äther, bringt einen Tropfen der Lösung in einen Mikrotiegel, versetzt mit einigen Tropfen der Reagenslösung und verdampft über einem Mikrobrenner zur Trockene. Hierauf werden einige Tropfen Wasser zugesetzt, wonach bei Anwesenheit eines Anhydrids je nach der Menge Violett-, Lila- oder

Tabelle I.

Nr.	Name	Formel	Erfassungsgrenze	Farbe
1	Essigsäureanhydrid		5 γ	violett
2	Bernsteinsäureanhydrid		5 γ	rotbraun
3	Thapsiasäureanhydrid		10 γ	rosa
4	Camphersäureanhydrid		10 γ	lila
5	Benzoesäureanhydrid		6 γ	rosa
6	Phthalsäureanhydrid		5 γ	violett
7	Nitrophthalsäureanhydrid		10 γ	rosa
8	Hemipinsäureanhydrid		5 γ	lila

Rosafärbung eintritt, während bei einem Blindversuch die Lösung völlig farblos bleibt[2].

Reagenzlösung: Man säuert eine zirka ½%ige alkoholische Ferrichloridlösung mit wenig konz. HCl an und löst darin unter Erwärmen soviel Hydroxylaminchlorhydrat, daß die Lösung gesättigt ist.

Aus Tabelle I sind die bei einigen Anhydriden erreichbaren Erfassungsgrenzen zu entnehmen.

2. Nachweis von Carbonsäureestern.

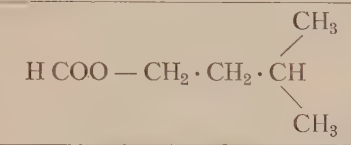
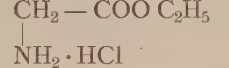
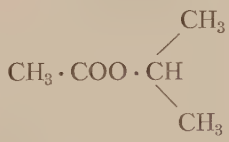
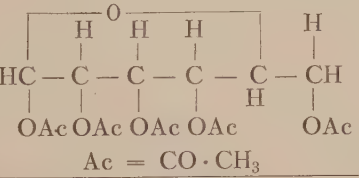
Man bringt einen Tropfen der ätherischen Esterlösung in einen Mikrotiegel, versetzt nacheinander mit je einem Tropfen einer gesättigten alkoholischen Hydroxylaminchlorhydratlösung und gesättigtem alkoholischem Alkali und erwärmt über einem Mikrobrenner, bis die Reaktion einsetzt, was an einem schwachen Aufbrausen zu bemerken ist. Dann fügt man einen Tropfen alkoholischer Salzsäure hinzu und zuletzt einen Tropfen stark verdünnte wässerige Ferrichloridlösung. Wie bei den Anhydriden entsteht bei größeren Estermengen eine braunrote bis blauviolette Färbung, bei kleinen Mengen eine schwache bräunliche, rötliche oder lila Färbung. Ist kein Ester zugegen, so färbt sich die Lösung durch das Ferrichlorid hellgelb. Ein Überschuß an Ferrichlorid ist zu vermeiden, da dessen gelbe Eigenfärbung die Reaktion verdeckt.

Es reagieren alle Ester bis zu den höchsten Kohlenstoffzahlen, ferner reagieren ebenso glatt Lactone und Orthocarbonsäureester. Thiokohlensäureester und Thiocarbonsäureester reagieren gleichfalls, liefern jedoch gelbe, orange oder rote Färbungen, in einem Fall eine schwarzgrüne Färbung, so daß eine Verwechslung mit Carbonsäureestern nicht zu befürchten ist. Zu beachten ist, daß Ameisensäure unter den Versuchsbedingungen eine Rotfärbung liefert, demnach nicht zugegen sein darf.

Die von uns untersuchten Ester sowie die dabei erreichten Erfassungsgrenzen sind aus der nachstehenden Tabelle II zu entnehmen.

[2] Diese Umsetzung kann in einer andersartigen Ausführung auch zum Nachweis von Hydroxylamin dienen, worüber an anderer Stelle berichtet wird.

Tabelle II.

Nr.	Name	Formel	Erfassungsgrenze	Farbe
1	Ameisensäureäthylester	$H\,COO - C_2H_5$	11 γ	violettbraun-lila
2	Ameisensäureisoamylester		10 γ	violettbraun
3	Äthylurethan*	$NH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$	10 γ	grauviolett
4	Essigsäureäthylester	$CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5$	2 γ	violett
5	Chloressigsäureäthylester	$CH_2Cl \cdot COO \cdot C_2H_5$	11 γ	violett
6	Trichloressigsäureäthylester	$CCl_3 \cdot COO \cdot C_2H_5$	5 γ	violett
7	Rhodanessigsäureäthylester	$NCS \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$	5 γ	violett
8	Cyanessigsäureäthylester	$CN \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$	6 γ	rotviolett
9	Glykokoläthylesterchlorhydrat		13 γ	violett-lichtbraun
10	Essigsäurevinylester	$CH_3 \cdot COO \cdot CH = CH_2$	11 γ	violett
11	Essigsäureisopropylester		11 γ	violett-braunlila
12	Pentaacetylglucose		1,5 γ	violettbraun-lila
13	Essigsäurephenylester	$CH_3 \cdot COO \cdot C_6H_5$	2,5 γ	violettrot-braunrot
14	Propionsäureäthylester	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$	5,5 γ	bräunlichrot

* Nur in Äther.

Tabelle II (Fortsetzung).

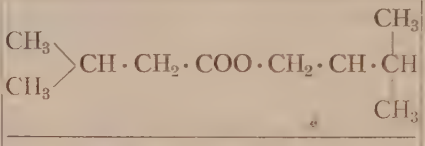
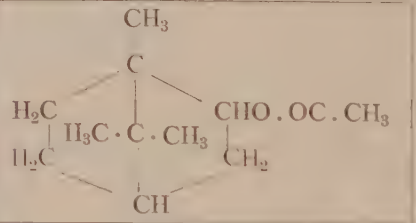
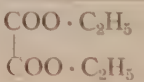
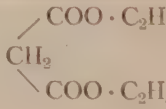
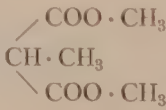
Nr.	Name	Formel	Erfassungsgrenze	Farbe
15	Isovaleriansäureisomylester		11 γ	violett
16	Capronsäuremethylester	$CH_3(CH_2)_4 \cdot COO \cdot CH_3$	10 γ	violett
17	Laurinsäureäthylester	$CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot COO \cdot C_2H_5$	6 γ	violett
18	Stearinsäureäthylester	$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot COO \cdot C_2H_5$	12 γ	violettrot
19	12-Oxystearinsäureäthylester	$CH_3(CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot (CH_2)_{10} \cdot CO \cdot C_2H_5 \cdot O$	10 γ	violett
20	Acetessigsäureäthylester	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$	12 γ	lila-braunlila
21	Benzoylessigsäureäthylester	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$	11 γ	violett-lila
22	Bornylacetat		11 γ	violett
23	Oxalsäurediäthylester		3 γ	rotviolett-violettgrau
24	Malonsäurediäthylester		2,6 γ	violettrot
25	Methylmalonsäuredimethylester		1 γ	violettrot

Tabelle II (Fortsetzung).

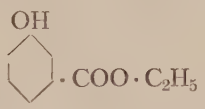
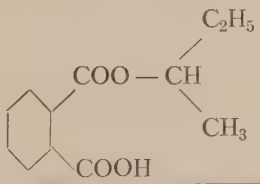
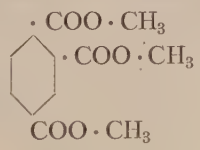
Nr.	Name	Formel	Erfassungsgrenze	Farbe
26	Erucasäureäthylester	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH = CH$ $C_2H_5 \cdot OOC \cdot (CH_2)_{11}$	10 γ	violett
27	Benzoesäureäthylester	$C_6H_5 \cdot COO \cdot C_2H_5$	5 γ	violett
28	Benzoesäurepropylester	$C_6H_5 \cdot COO \cdot C_3H_7$	3 γ	violett
29	Benzoesäureisoamylester	$C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	10 γ	violett
30	Weinsäurediamylester	$CHOH—COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$ $CHOH—COO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$	3 γ	violett-bräunlich
31	Salicylsäuremethylester	$HO \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_3$	2,5 γ	tiefviolett-grünviolett
32	Meta-oxybenzoesäureäthylester		6 γ	violett-grau
33	Anästhesin γ-Aminobenzoesäureäthylester		6 γ	violettbraun-braunviolett
34	Saurer Phthalsäure-sek.-Buylester		12 γ	violettbraun-braun
35	Trimellithsäure-trimethylester		3 γ	violett

Tabelle II (Fortsetzung).

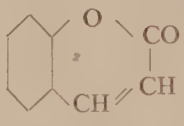
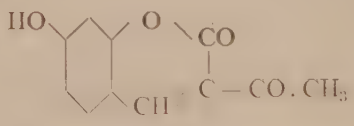
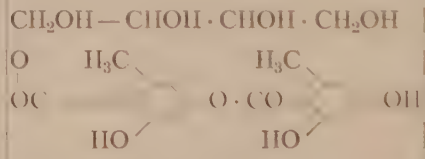
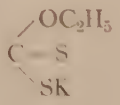
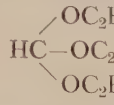
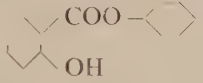
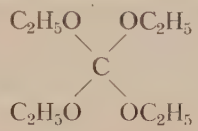
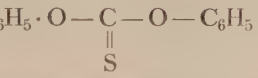
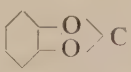
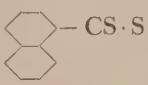
Nr.	Name	Formel	Erfassungsgrenze	Farbe
36	Acetondicarbonsäure-diäthylester	$CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$ CO $CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$	6 γ	rotviolett
37	Cumarin		6 γ	violettrot
38	3-Acetyl-7-Oxy-Cumarin		6 γ	violettbraun bis violettrot
39	Palmitinsäurecetylester	$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot COO \cdot C_{16}H_{33}$	11 γ	violett
40	Erythrin		10 γ	schwarz-violett-braun
41	Kaliumxanthogenat		11 γ	dunkelrot bis violettrot

Tabelle II (Fortsetzung).

Nr.	Name	Formel	Erfassungsgrenze	Farbe
42	Orthoameisensäure-äthylester		10 γ	violettrot
43	Salicylsäurephenylester		6 γ	dunkelblau-violett
44	Phenylcarbonat			keine Reaktion
45	Chlorkohlensäureester	$Cl \cdot COO \cdot C_2H_5$		keine Reaktion
46	Orthokohlensäureester			keine Reaktion
47	Diphenylthioncarbonat		11 γ	rotbraun bis violettbraun
48	Di-p-tolyltrithiocarbonat		12 γ	orangerot
49	Brenzcatechinthiocarbonat		6 γ	schwarzbraun bis braungrün
50	α-Naphthylcarbodithio-säuremethylester		11 γ	tiefviolett-braun bis schwarzbraun

3. Nachweis von Carbonsäurechloriden.

Ein Tropfen der ätherischen Lösung des Säurechlorids wird in einem Mikrotiegel oder in der Vertiefung einer Tüpfelplatte mit einer sodaalkalischen Hydroxylaminlösung versetzt, mit alkoholischer Salzsäure angesäuert und mit einer verdünnten, wäßrigen Ferrichloridlösung versetzt. Eine hierbei auftretende braunrote bis violette Färbung zeigt die Anwesenheit von Carbonsäurehalogenid an.

4. Nachweis von Carbonsäuren.

In einem Mikrotiegel wird ein Tropfen der Carbonsäurelösung zur Trockene verdampft oder eine winzige Menge der zu untersuchenden Substanz in den Tiegel gebracht, mit zehn Tropfen Thionylchlorid versetzt und fast zur Trockene verdampft, wodurch die Carbonsäure in das Chlorid übergeführt wird. Nun versetzt man mit zwei Tropfen gesättigter alkoholischer Hydroxylaminchlorhydratlösung und mit wenigen Tropfen alkoholischer Lauge, so daß die Flüssigkeit im Tiegel alkalisch reagiert (Prüfung mit Lackmuspapier). Hierauf wird durch neuerliches Erhitzen die Reaktion in Gang gebracht und dann mit wenigen Tropfen alkoholischer Salzsäure angesäuert, mit verdünnter Ferrichloridlösung versetzt und mit der Flüssigkeit durch vorsichtiges Umschwenken der Rand des Tiegels abgespült, wobei Farbumschlag in Braunrot bis Tiefviolett eintritt (die Azidität der Lösung muß neuerlich mit Lackmus geprüft werden).

Die mit einigen Carbonsäuren erreichten Erfassungsgrenzen sind auf Tabelle III ersichtlich.

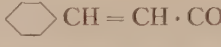
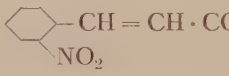
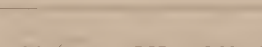
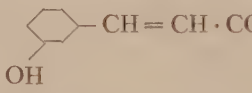
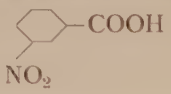
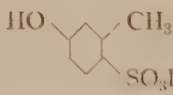
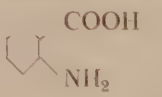
5. Verwendung des Esternachweises für technische Proben.

Bekanntlich sind die technisch vielfach verwendeten Fette, Wachse, Harze und ätherischen Öle durchwegs Ester. Ihre Erkennung in Gemischen mit anderen organischen Verbindungen, die keine Ester sind, war bisher nur auf umständliche Weise möglich, so daß eine leicht durchführbare Reinheitsprüfung von Bedeutung sein kann. Beispielsweise soll Vaseline für medizinische Zwecke kein Fett enthalten, dessen Nachweis bisher lediglich durch quantitative Bestimmung (Bestimmung der Verseifungszahl) möglich war. Auch die Wertung des Mentholöles bezieht sich auf den Gehalt des Öles an

Tabelle III.

Nr.	Name	Formel	Erfassungsgrenze	Farbe
1	Essigsaures Natrium	$CH_3 \cdot COONa$	100 γ	violettrot
2	Monochloressigsäure	$ClCH_2 \cdot COOH$	12 γ	violett
3	Stearinsäure	$C_{17}H_{35} \cdot COOH$	20 γ	braun-violett
4	Crotonsäure	$CH_3 — CH = CH — COOH$	33 γ	violett
5	Ölsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$	11 γ	rotviolett
6	Bernsteinsäure	$\begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ \vert \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$	11 γ	violett
7	Dichloressigsäure	$CHCl_2 \cdot COOH$	11 γ	rotviolett
8	Glycocoll	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	15 γ	lila
9	Tricarballylsäure	$\begin{matrix} CH_2 — CH — CH_2 \\ \vert \quad \vert \quad \vert \\ COOH\ COOH\ COOH \end{matrix}$	11 γ	violett
10	Zitronensäure	$\begin{matrix} CH_2 — C(OH) — CH_2 \\ \vert \quad \vert \quad \vert \\ COOH\ COOH\ COOH \end{matrix}$		violettrot

Tabelle III (Fortsetzung).

Nr.	Name	Formel	Erfassungsgrenze	Farbe
11	Phenylessigsäure		11 γ	rotviolett
12	Zimtsäure		33 γ	violett
13	o-Nitrozimtsäure		—	dunkellila
14	p-Chlorzimtsäure		15 γ	tiefviolett
15	3-Oxyzimtsäure		—	schwarzviolett
16	m-Nitrobenzoesäure		12 γ	tiefviolett
17	p-Nitrobenzoesäure		11 γ	violett
18	m-Cresotinsäure		25 γ	lila
19	Anthranilsäure		12	dunkelviolett
20	Thioessigsäure	$CH_3 \cdot COSH$	—	violettrot

Mentholester[3]. Zweifellos ließen sich noch andere Beispiele anführen[4].

Wir haben das Verhalten der nachstehenden technischen Produkte überprüft und gefunden, daß in jedem der nachstehenden Fälle ein positiver Ausfall des Esternachweises mit geringen Mengen möglich war.

Name	Ausfall	Farbe
Tolubalsam	+	Braungrün
Copal	—	—
Kongocopal	+	Schwach braun
Bienenwachs, weiß	+	Hell violettbraun
Bienenwachs, gelb	+	Schwach grünlichbraun
Japanwachs	+	Tief rotviolett
Carnaubawachs	+	Dunkel braunviolett
Candelilawachs	+	Braungrün bis lila
Amerikanisches Kolophonium	+	Schwach braungrün
Maisöl	+	Tief violett
Walrat	+	Dunkel violettrot
Rindsfett	+	Violett
Pfefferminzöl	+	Braunviolett
Kokosöl	+	Tief rotviolett
Erdnußöl	+	Tief violettrot
Talg	+	Violettrot
Kakaobutter	+	Violett
Montanwachs	—	Grüngelb
„Soromin"-Kunstester von der I. G.	+	Violett
„Sulfoöl" (aus Olivenöl-Rückständen durch Extraktion mit CS_2 zur Bereitung der Marseiller Seife)	+	Violettbraun
Sesamöl	+	Dunkelviolett
Olivenöl	+	Tief violett
Reinstes Schweinefett	+	Braungrün

[3] R. WASICKY, Physiopharmakognosie, Wien, 1333, Verlag Fromme.

[4] Über Versuche zur diesbezüglichen Verwertung des Esternachweises werden wir an anderer Stelle berichten.

Name	Ausfall	Farbe
Montanwachs, Paraffin verfälscht	—	Braungelb
Gehärtetes Erdnußöl (hydriert)	+	Schwarzviolett
Rizinusöl	+	Dunkelviolett
Leinöl	+	Violettbraun
Carnaubawachs, Paraffin verfälscht	—	Schwach braungelb
Walfischtran, mit Mineralöl verfälscht	+	Braunviolett
Walfischtran, rein	+	Violett
Paraffin	—	Hellgelb (keine Reaktion)
Mineralöl, schwarz „ dunkelbraun „ farblos	—	(Keine Reaktion)
Rüböl + Mineralöl	+	Violett (Reaktion erst bei einem größeren Tropfen, das Mineralöl schwimmt in der violetten Lösung wie ein Fettauge)
Rüböl + Olivenöl	+	Violettbraun
Sesamöl + Olivenöl	+	Violett

Bemerkt sei noch, daß wir einige uns von Herrn Reg.-Rat Dr. O. Dafert liebenswürdigerweise überlassene Saponine und Sapogenine mit den vorstehenden Reaktionen untersucht und gefunden haben, daß die Nachweise auf Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester negativ verlaufen, hingegen bei den meisten ein positiver Ausfall der Prüfung auf Carboxylgruppen zu beobachten war.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Name	Ausfall	Farbe
Saponin aus Cereus gummorus	+	Braunviolett
Saponin aus Quillajarinde	+	Braunlila
Saponin aus Roßkastanien	+	Braunlila
Na-Salz des Elaciorsaponins	—	—
Primulasapogenin	+	Braunviolett
Chenopodiumsapogenin	+	Violett
Spinatsapogenin	—	—

Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von organischen Verbindungen. (III.)

Von

F. Feigl und V. Anger.

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium Wien.

(Eingelangt am 29. Januar 1934.)

Nachweis von Sulfosäuren.

E. Rimini[1] hat einen Aldehydnachweis beschrieben, der darauf beruht, daß Benzolsulfohydroxamsäure sich mit Aldehyden in alkalischer Lösung gemäß:

$$RCHO + C_6H_5SO_2(NHOH) \longrightarrow RCO(NHOH) + C_6H_5SO_2H$$

zu Hydroxamsäure umsetzt, die in saurer Lösung mit Ferrichlorid eine Rotfärbung liefert. Bei der angeführten Umsetzung entsteht zugleich Benzolsulfinsäure, die mit Ferrichlorid gleichfalls, und zwar unter Bildung eines orangeroten Niederschlages reagiert.

Wir haben versucht, die Umsetzung zwischen Benzolsulfohydroxamsäure und Aldehyden zum Nachweis von Sulfosäuren zu verwenden. Hierzu ist es notwendig, die zu prüfende Sulfosäure, bezw. deren Alkalisalz zunächst in das Sulfosäurechlorid zu verwandeln, dieses in die Sulfohydroxamsäure überzuführen und dann mit einem Aldehyd gemäß obiger Gleichung zur Umsetzung zu bringen. Die Überführung von Sulfosäure in Sulfohydroxamsäure gelingt leicht, wenn man zunächst die Sulfosäure mit Thionylchlorid zu Sulfosäurechlorid umsetzt, dieses hierauf mit Hydroxylamin in die Sulfohydroxamsäure verwandelt. Die Sulfohydroxamsäure läßt sich nun leicht mit Acetaldehyd umsetzen, wobei dann nach Zusatz von Ferrichlorid rotes Eisen(III)salz der Acethydroxamsäure und zugleich das farbige, unlösliche Eisen(III)salz der betreffenden Sulfinsäure entsteht.

Die zur Bildung der charakteristischen farbigen Eisensalze vor sich gehenden Umsetzungen sind, ausgehend von den freien Sulfosäuren, nachstehend angeführt:

$$RSO_3H + SOCl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + SO_2 + HCl$$

$$RSO_2Cl + NH_2OH \longrightarrow RSO_2(NHOH) + HCl$$

$$RSO_2(NHOH) + CH_3CHO \longrightarrow CH_3(NHOH) + RSO_2H$$

[1] R. A. L. [5], **10**, I, 355; C., **1901**, II, 99.

$$3\,CH_3CO(NHOH) + FeCl_3 \longrightarrow Fe[CH_3CO(NHO)]_3 + 3\,HCl$$

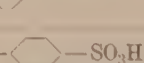
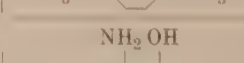
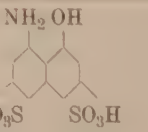
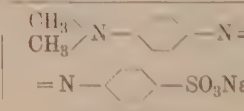
$$3\,RSO_2H + FeCl_3 \longrightarrow Fe[RSO_2]_3 + 3\,HCl$$

Trotz der komplizierten Reaktionsfolge ist die Ausführung der Reaktion relativ einfach, wie die nachstehende Vorschrift zeigt.

In einem Mikrotiegel wird ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung zur Trockene verdampft oder ein wenig feste Sulfosäure genommen und mit einigen Tropfen Thionylchlorid abgeraucht, mit zwei Tropfen einer gesättigten alkoholischen Hydroxylaminchlorhydratlösung und einem Tropfen Acetaldehyd versetzt, mit etwa 5%iger Sodalösung alkalisch gemacht und nach kurzer Zeit mit alkoholischer Salzsäure angesäuert. Setzt man jetzt einen Tropfen einer verdünnten wäßrigen Ferrichloridlösung zu, so entsteht eine braune bis violette Färbung, bezw. Niederschlag, während eine Blindprobe schwach hellgelb wird.

Liegt ein sulfosaures Salz vor, so dampft man vor Einwirkung des Thionylchlorids mit Salzsäure ab. Farbstoffe, deren Eigenfarbe die Erkennung eines positiven Ausfalles der Reaktion beeinträchtigen, kann man leicht mit einigen Tropfen Bromwasser zerstören; Aminogruppen, welche eine Überführung von Sulfosäure in die Chloride beeinträchtigen, können mittels Natriumnitrit zerstört werden.

Die mit einigen Sulfosäuren erhaltenen Erfassungsgrenzen sind aus nachstehender Tabelle zu entnehmen:

Name	Formel	Erfassungsgrenze	Farbe
Benzolsulfosäurechlorid	$C_6H_5-SO_2Cl$	12 γ	braun
Naphthalin-β-sulfosäure		20 γ	braun
Sulfanilsäure		25 γ	braun
p-Benzoldisulfosäure K		10 γ	braun
H-Säure		15 γ	braun
Helianthin		30 γ	braun

Über die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion.

Von

I. M. Korenman,

Odessa.

(Eingelangt am 31. Januar 1934.)

Bei allen mikrovolumetrischen Bestimmungen, insbesondere bei mikrojodometrischen Titrationen, ist zur richtigen Berechnung der Analysenergebnisse eine Korrektur für den Indikator erforderlich. Wird bei Gegenwart von Stärke mit verdünnten Jodlösungen titriert, so färbt sich die Flüssigkeit nicht genau im Äquivalenzpunkte blau, sondern es ist für das Auftreten einer deutlichen Stärkefärbung ein gewisser, durchaus meßbarer Jodüberschuß erforderlich. Dieser Überschuß bedingt eben den Indikatorfehler, zu dessen Vermeidung eine entsprechende Korrektur vorgenommen wird. Anderseits entfärbt sich auch die Jodstärke bei Titration von Jodlösungen mit Thiosulfat oder arseniger Säure etwas früher, als dem tatsächlichen Jodgehalt entspricht. Begreiflicherweise ist die Genauigkeit einer Titration um so größer, je geringer die Korrekturwerte für den Indikator sind. Diese hängt aber von der Empfindlichkeit des Indikators ab: mit der Steigerung der Empfindlichkeit verringert sich der Korrekturwert. Es ist also die Frage nach der Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion für die Mikrojodometrie von großer Bedeutung. Die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion hängt von einer Reihe von Faktoren ab, und es ist daher nicht verwunderlich, daß von verschiedenen Forschern verschiedene Empfindlichkeitswerte für die Jodstärkereaktion angegeben worden sind, wie nachstehende Übersicht zeigt.

Autor	Empfindlichkeit (Grenzverdünnung des Jods)
I. M. Kolthoff[1]	1 bis 2, 10^{-5} n
L. W. Andrews und H. V. Farr[2]	1, 2, 10^{-5} n
J. Pinnow[3]	5, 7, 10^{-6} n (in 0,02%iger KJ-Lösung)
„	1, 7, 10^{-6} n (in 0,2%iger $NaSO_4$-Lösung)
„	1, 8, 10^{-5} n (in reinem Wasser)
C. Lonnes[4]	2, 36, 10^{-6} n (in 0,2%iger KJ-Lösung)
„	3, 1, 10^{-6} n (1 g $NaHCO_3$ und 0,2 g KJ in 100 ccm Lösung)

Im folgenden sollen eigene Beobachtungen über die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion in Abhängigkeit vom Volumen und der Höhe der Flüssigkeitssäule angegeben werden. Bei den Versuchen wurde in folgender Weise verfahren: Zu 5 (oder 10) ccm 1000-γ KJ in 1 ccm enthaltender 0,1 n-H_2SO_4 wurde 0,5 (oder 1,0) ccm 0,5%ige Stärkelösung und zum Gemische aus der Mikrobürette 0,0005 n-Jodlösung in KJ-freiem Wasser bis zum Auftreten einer schwachen Blaufärbung zugesetzt.

Lösung Volum ccm	Höhe der Lösungssäule cm	Zur deutlichen Blaufärbung sind 0,0005 n-Jodlösung erforderlich ccm	Empfindlichkeit
5,5	4—4,5	0,06	$5{,}2.10^{-6}$ n
5,5	1,8—1,9	0,07	$6{,}3.10^{-6}$ n
11,0	8—8,5	0,08	$3{,}6.10^{-6}$ n
11,0	3,6—3,8	0,10	$4{,}5.10^{-6}$ n

[1] Die Maßanalyse (russ. Ausgabe), Bd. II, S. 350 (1932).
[2] Ztschr. anorgan. Chem., **62**, 123—128 (1909).
[3] Ztschr. analyt. Chem., **41**, 485—488 (1902).
[4] Ztschr. analyt. Chem., **33**, 409—436 (1894).

Die Empfindlichkeit der Reaktion steigt mit der Zunahme des Volumens und der Höhe der Flüssigkeitssäule.

In neutralen Lösungen ist die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion vom KJ-Gehalt abhängig. Die in nachstehender Tabelle festgelegten Werte beziehen sich auf 5 ccm Lösung, zu denen 0,5 ccm 0,5%iger Stärke hinzugesetzt sind; die Höhe des gesamten Gemisches beträgt 4 bis 4,5 cm.

KJ-Gehalt im Wasser γ/ccm	Zur deutlichen Blaufärbung sind 0,0005 n-Jodlösung erforderlich ccm	Empfindlichkeit
0,0	1,10	$8{,}3.10^{-5}$ n Jod
0,1	0,65	$5{,}3.10^{-5}$ n „
1,0	0,45	$3{,}8.10^{-5}$ n „
10	0,14	$1{,}2.10^{-5}$ n „
50	0,10	9.10^{-6} n „
100	0,08	$7{,}1.10^{-6}$ n „
250	0,07	$6{,}3.10^{-6}$ n „
1.000	0,06	$5{,}2.10^{-6}$ n „
5.000	0,06	$5{,}2.10^{-6}$ n „
10.000	0,06	$5{,}2.10^{-6}$ n „

Die Empfindlichkeit steigt somit in neutralen Lösungen mit der Zunahme des KJ, wird jedoch bei 1000 γ KJ und größeren Mengen in 1 ccm konstant.

Ist kein KJ vorhanden, so darf man erwarten, daß die Blaufärbung nicht zum Vorschein kommt. Dennoch wird infolge des Gehalts von verschwindenden Mengen freier HJ in den wäßrigen Jodlösungen das Auftreten schwacher Blaufärbung auf Zusatz von 1.10 ccm 0,0005 n-Jodlösung beobachtet. Da bereits durch 0,1 γ KJ in 1 ccm (d. h. 1 : 10,000.000) eine jähe Steigerung der Empfindlichkeit ausgelöst wird, ist anzunehmen, daß die HJ-Konzentration in der zur Verwendung kommenden Jodlösung nicht stärker als 1 : 20,000.000 ist.

In sauren oder in bikarbonatalkalischen Lösungen ist die Empfindlichkeit eine andere; dies zeigt eine Reihe von Beobachtungen über Lösungen mit verschiedenem H_2SO_4- und KJ-Gehalt (5 ccm Lösung + 0,5 ccm Stärke + 0,0005 n-Jodlösung bis zum Auftreten von Blaufärbung).

KJ-Gehalt γ/ccm	H_2SO_4-Konzentration				
	1 n	0,5 n	0,1 n	0,05 n	0,01 n
	Empfindlichkeit				
0,0	$1{,}1.10^{-5}$	$2{,}4.10^{-5}$	$3{,}4.10^{-5}$	$3{,}8.10^{-5}$	$5{,}7.10^{-5}$
0,1	—	$1{,}6.10^{-5}$	$2{,}6.10^{-5}$	$3{,}1.10^{-5}$	—
1,0	8.10^{-6}	$1{,}1.10^{-5}$	$1{,}7.10^{-5}$	$1{,}8.10^{-5}$	—
2,5	$5{,}2.10^{-6}$	9.10^{-6}	$1{,}1.10^{-5}$	$1{,}1.10^{-5}$	$1{,}6.10^{-5}$
5,0	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$7{,}1.10^{-6}$	9.10^{-6}	$1{,}3.10^{-5}$
10	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$7{,}1.10^{-6}$	9.10^{-6}	$1{,}1.10^{-5}$
25	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$7{,}1.10^{-6}$	$9{,}8.10^{-6}$
50	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	9.10^{-6}
100	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$7{,}1.10^{-6}$
250	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$
500—2000	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}2.10^{-6}$

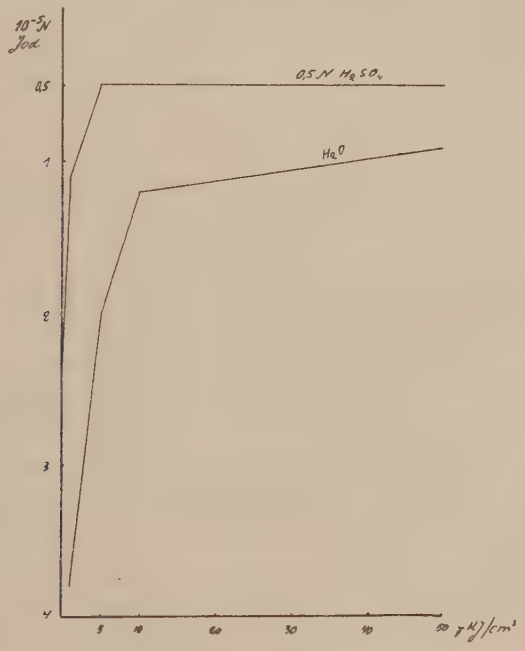
Aus der Tabelle geht hervor, daß zur Erzielung maximaler Empfindlichkeit um so mehr KJ verbraucht wird, je schwächer die Säure ist, und daß umgekehrt maximale Empfindlichkeit bei geringer KJ-Menge sich durch größere Zugabe von H_2SO_4 auslösen läßt. Für jede H_2SO_4-Konzentration gibt es einen optimalen KJ-Gehalt, über den die Empfindlichkeit nicht mehr zunimmt.

Ähnliche Erscheinungen ließen sich beim Ersatz der Schwefelsäure durch Salz-, Phosphor- und Essigsäure oder durch Natriumbicarbonat beobachten. Nachstehende Tabellen charakterisieren die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion entsprechend der Konzentration von KJ und HCl oder $NaHCO_3$.

KJ-Gehalt γ/ccm	HCl-Konzentration				
	1 n	0.5 n	0.1 n	0.05 n	0.01 n
	Empfindlichkeit				
0,0	$1{,}8.10^{-5}$	$2{,}2.10^{-5}$	$2{,}8.10^{-5}$	$3{,}4.10^{-5}$	$4{,}1.10^{-5}$
1,0	1.10^{-5}	$1{,}5.10^{-5}$	$1{,}7.10^{-5}$	$1{,}9.10^{-5}$	$2{,}6.10^{-5}$
5,0	$4{,}5.10^{-6}$	$5{,}4.10^{-6}$	8.10^{-6}	—	—
10	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$	$6{,}6.10^{-6}$	$7{,}1.10^{-6}$	9.10^{-6}
25	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$	$6{,}3.10^{-6}$	$5{,}4.10^{-6}$	—
50	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$	5.10^{-6}	$6{,}3.10^{-6}$
100—2000	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$

KJ-Gehalt γ/ccm	$NaHCO_3$-Konzentration			
	0,2 n	0,1 n	0,05 n	0,01 n
	Empfindlichkeit			
0,0	$1{,}8.10^{-5}$	$2{,}5.10^{-5}$	$3{,}7.10^{-5}$	$4{,}7.10^{-5}$
1,0	$1{,}7.10^{-5}$	$2{,}4.10^{-5}$	$3{,}4.10^{-5}$	$3.8.10^{-5}$
10	$7{,}1.10^{-6}$	9.10^{-6}	$1{,}3.10^{-5}$	$1{,}7.10^{-5}$
25	$4{,}5.10^{-6}$	$6{,}3.10^{-6}$	9.10^{-6}	$1{,}1.10^{-5}$
50	$4{,}5.10^{-6}$	$4.5.10^{-6}$	$7{,}1.10^{-6}$	9.10^{-6}
100	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$	$6{,}3.10^{-6}$
250	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$
500—5000	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$	$4{,}5.10^{-6}$

Die Abhängigkeit zwischen der Jodstärkereaktion und dem KJ-Gehalt einer Lösung tritt, graphisch dargestellt, besonders deutlich



hervor (s. Abb.). In wäßrigen Lösungen wird eine starke Veränderung der Empfindlichkeit bei 10 γ KJ in 1 ccm, in 0,5 n-schwefelsauren Lösungen bei 5 γ KJ in 1 ccm beobachtet. Denselben

Verlauf zeigen übrigens auch Titrationskurven bei Verwendung von Jodstärke als Indikator. Sie zeigen, daß ein jäher Farbenumschlag möglich ist, besonders wenn die Jodkonzentration in der Lösung $1 \cdot 10^{-5}$ nicht übersteigt.

Zwischen der Konzentration von Säure oder $NaHCO_3$ und dem minimalen KJ-Gehalt, der — unter sonst gleichen Bedingungen — zur Erreichung der höchsten Empfindlichkeit erforderlich ist, besteht eine bestimmte mathematische Abhängigkeit. Und zwar ist das Produkt aus Säure- oder Bicarbonat-Normalität (N) und der erforderlichen minimalen KJ-Menge in Mikrogrammen in 1 ccm Lösung (γ) eine Konstante (K):

$$N \cdot \gamma = K$$

K-Werte aus meinen Versuchen:

Für H_2SO_4	2,5
„ HCl	5
„ H_3PO_4	10
„ CH_3COOH	(1—0,5 n) — 100
„ CH_3COOH	(0,1—0.05) — 25
„ $NaHCO_3$	2,5—5

Ist die Normalität der Säure oder des $NaHCO_3$ bekannt, so läßt sich die zur Auslösung der maximalen Empfindlichkeit notwendige KJ-Konzentration berechnen. 500 bis 1000 γ KJ in 1 ccm Lösung sind in der Regel vollkommen ausreichend, um eine maximale Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion für beliebige Konzentrationen von Säuren oder $NaHCO_3$ (0,01 bis 1 n) zu bewirken. Übermäßige Steigerung der KJ-Konzentration in der Lösung ist nicht zweckdienlich, da dies den Charakter der Jodfärbung mit Stärke beeinflußt. So kamen beispielsweise folgende Färbungen zum Vorschein, wenn ich zu je 5 ccm von Lösungen mit verschiedenem KJ-Gehalt je 0,5%iger Stärkelösung und je 1 ccm 0,005 n-Jodlösung gab:

1%ige KJ-Lösung	reine, blaue Färbung,
2% „ „	„ „ „
4% „ „	blauviolette „
6% „ „	violettblaue „
8% „ „	rotviolette „
10% „ „	„ „

Die Titration von Jod mit Thiosulfat bei Gegenwart einer großen KJ-Menge bietet gewisse Schwierigkeiten: es tritt eine Reihe von Übergangsfarben auf — von Rotviolett über Braunviolett, Gelb zur Farblosigkeit. Der Farbenübergang vollzieht sich langsam und nicht scharf, was häufig zum Übertitrieren führt. Bei geringen KJ-Konzentrationen erfolgt der Farbübergang von Blau nach Farblos ohne irgendwelchen Zwischenton.

Es hängt somit die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion von dem Umfang und der Höhe der Flüssigkeitssäule, vom KJ-Gehalt, von der Säure- oder der $NaHCO_3$-Konzentration ab. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion wird auch durch Temperatur, Anwesenheit von anderen Salzen, Beleuchtungscharakter und -stärke, durch die individuellen Eigentümlichkeiten des Beobachters und andere Faktoren beeinflußt. Deshalb hat man bei jedem Falle eine entsprechende Korrektur für den Indikator besonders zu ermitteln, was jedoch sehr wenig Zeit in Anspruch nimmt.

Über den Nachweis von Selen und Tellur nebeneinander.

Von

N. S. Poluektoff.

Institut der seltenen Metalle in Odessa.

(Eingelangt am 5. Februar 1934.)

Die für den Nachweis von Selen und Tellur beschriebenen Reaktionen beruhen vornehmlich auf einer Reduktion der entsprechenden Sauerstoffsäuren zu metallischem Selen oder Tellur. Da aber die meisten Reduktionsmittel in gleicher Weise wirken, so ist der Nachweis des einen Elements in Anwesenheit des anderen schwierig und es muß daher bei gleichzeitiger Anwesenheit der beiden Elemente eine vorherige Trennung derselben erfolgen. Mit Hilfe der unten angeführten Tüpfelreaktionen kann jedes der beiden Elemente in Anwesenheit beträchtlicher Mengen des anderen nachgewiesen werden.

1. Nachweis von Selen.

P. Falciola[1] hat für den Selennachweis eine Tüpfelreaktion mittels Thioharnstoff vorgeschlagen. Dieselbe beruht darauf, daß Selen aus sauren Lösungen der selenigen Säure und überschüssigem Thioharnstoff als rotes Pulver gefällt wird, während Tellur nur eine Gelbfärbung bildet. Ich fand, daß dieser Nachweis, als Tüpfelreaktion auf Filtrierpapier ausgeführt, nicht die große Empfindlichkeit hat (1 : 1,000.000), die Falciola angibt. Vielmehr konnte mit Hilfe von Thioharnstoff nur etwa 2 γ Se nachgewiesen werden. (Grenzkonzentration 1 : 13.000.) Schon verhältnismäßig kleine Mengen von Tellur scheinen für den Nachweis von Selenspuren hinderlich zu sein. Es gelingt z. B., mit Thioharnstoff nur 5 γ Se neben der fünffachen Menge Tellur zu entdecken.

[1] Vgl. Ztschr. analyt. Chem., 75, 409 (1928).

Es erschien naheliegend, zum Nachweis von Selen neben Tellur das schon lange bekannte Verhalten von Seleniger Säure und Selensäure gegen Jodwasserstoff heranzuziehen. Bei Vermischung einer Lösung von Seleniger Säure mit Jodwasserstoffsäure fällt Selen bei gleichzeitiger Abscheidung von Jod aus. Durch Einwirkung von Natriumthiosulfat verschwindet die Jodfärbung und elementares Selen kommt als rotbraun gefärbtes Pulver zum Vorschein. Die Tellurige Säure wird dabei nicht reduziert, sondern es erscheint eine rotbraune Färbung infolge der Bildung eines komplexen Anions $[TeJ_6]''$. Diese Färbung wird durch Natriumthiosulfat gleichfalls zum Verschwinden gebracht, so daß keine Beeinträchtigung der Erkennung von elementarem Selen erfolgt.

Ausführung der Reaktion. Filtrierpapier wird mit einem Tropfen konzentrierter Jodwasserstoffsäure (oder KJ-Lösung und einem Tropfen HCl) betüpfelt und auf die Mitte des feuchten Fleckes ein Tropfen der sauren Probelösung aufgebracht. Der sich dabei bildende schwarzbraune Fleck wird bei Benetzung mit einigen Tropfen Natriumthiosulfat völlig entfärbt, wenn kein Selen vorhanden ist; bei Anwesenheit von Selen hinterbleibt ein rotbrauner Fleck von elementarem Selen.

Erfassungsgrenze: 1 γ Se (in 0,025 ccm).
Grenzkonzentration: 1 : 25.000.

Die Erfassungsgrenze bei Anwesenheit von Tellur beträgt 2,5 γ Se, das Grenzverhältnis: Se : Te = 1 : 615.

2. Nachweis von Tellur.

Für den Nachweis von Tellur bei Anwesenheit von Selen wurde die Tatsache ausgenützt, daß Verbindungen der Tellurigen Säure nicht nur in sauren, sondern auch in alkalischen Lösungen reduzierbar sind. Wir überprüften das Verhältnis von Zinn(II)salzen und fanden, daß saure Lösungen von $SnCl_2$ eine Reduktion der beiden Elemente, Selen und Tellur, hervorruft, während eine alkalische Lösung von $SnCl_2$ auf Selen ohne Wirkung ist und lediglich Tellurige Säure reduziert. Selbstverständlich dürfen bei dieser Reaktion Metallsalze, die mit Natriumstannit reagieren, z. B. Bi-, Ag-Salze usw., nicht zugegen sein. Auch Metallsalze, die gefärbte Hydroxyde liefern, beeinträchtigen den Tellurnachweis.

Ausführung der Reaktion. Auf einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen Zinnchlorürlösung[2] mit einem Tropfen 25%iger Lösung Ätznatron und nachher mit einem Tropfen der alkalischen Probelösung vermischt. Bei Anwesenheit von Telluriger Säure erhält man einen schwarzen Niederschlag oder nur eine graue Färbung, je nach der vorhandenen Tellurmenge. Bei sehr kleinen Mengen von Tellur entsteht die Färbung erst nach einiger Zeit (1,5 bis 2 Minuten). In solchen Fällen empfiehlt sich die Anstellung eines Blindversuches.

Erfassungsgrenze: 0,6 γ Te (in 0,025 ccm).
Grenzkonzentration: 1 : 41.000.
Tellur in Anwesenheit von Selen.
Erfassungsgrenze: 0,8 γ Te.
Grenzverhältnis: Te : Se = 1 : 100.

An dieser Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. A. S. Komarowsky für seine Ratschläge bei Ausführung der vorliegenden Untersuchung.

[2] Man löst 5 g Zinnchlorür in 5 ccm konzentrierter HCl und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm.

Über ein verbessertes Modell der vereinfachten Salvioni-Federwaage.

Von

A. Friedrich.

Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Wien.

(Eingelangt am 27. Februar 1934.)

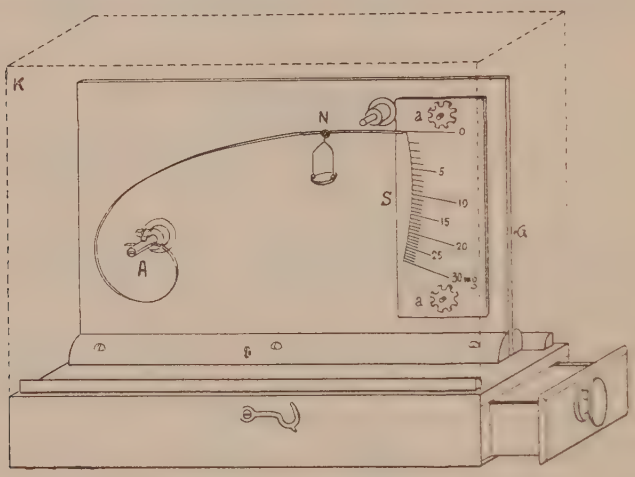
F. Emich[1] hat nach dem Vorbilde der Federwaage von Enrico Salvioni ein vereinfachtes Modell dieser Waage geschaffen, welches vor allem für präparatives mikrochemisches Arbeiten bestimmt war. Diese Waage besteht im wesentlichen aus einem dünnen Glasfaden, welcher an einem Ende auf einer fixen Glasachse festgekittet ist und gegen das andere schräg nach aufwärts führende Ende zu eine einfache Vorrichtung zum Aufhängen eines Schälchens besitzt. Bei Belastung biegt sich der Faden nach unten, wobei das vorstehende Ende des Fadens als Zeiger dient und das Gewicht auf einer einmalig geeichten Skala anzeigt.

Eine solche, selbst hergestellte, vereinfachte Salvioni-Waage haben wir seit dem Jahre 1922 in Verwendung und sie hat sich als ein sehr nützliches mikrochemisches Gerät erwiesen. Der Bedarf nach einer Waage, die man überall verwenden kann, wo man sie braucht und die rasch das annähernde Gewicht von Materialien innerhalb 30 mg mit einer Genauigkeit von 0,3 bis 0,1 mg angibt, ist sehr groß.

Es handelt sich nicht nur um die rasche Einwaage von Substanzen für mikropräparative Versuche oder um die annähernde Wägung geringer Niederschlagsmengen auf einem Filterschälchen, sondern auch um eine Reihe anderer Wägungen, welche die Ver-

[1] Methoden der Mikrochemie; Abderhalden, Handb. d. Biolog. Arbeitsmeth., Abt. I, T. 3, S. 251.

wendung einer mikrochemischen Analysenwaage nicht unbedingt erfordern. So läßt sich diese Federwaage gut verwenden, um Mikropillen in bestimmten Gewichtsgrenzen herstellen zu können, die später zur Analyse gelangen. Bei der Mikro-Carius-Bestimmung werden die Kriställchen von Bariumchlorid oder Silbernitrat rasch gewogen (eventuell auf ein kleineres Gewicht gebracht), ehe sie in das Bombenrohr geworfen werden. Oft läßt sich diese Federwaage



verwenden, um annähernd die Gesamtmenge an verfügbarer Substanz zu bestimmen, damit später sowohl die Zahl der auszuführenden Mikroanalysen als auch die Größe der Einwaagen richtig gewählt werden kann. Diese Federwaage kann auch für den Nachweis hygroskopischer Eigenschaften oder der Flüchtigkeit von Stoffen herangezogen werden. Man legt 15 bis 25 mg Substanz auf, notiert genau die Zeigerstellung, läßt die Substanz auf der Waage liegen und beobachtet in bestimmten Zeitabschnitten die Veränderungen des Zeigers.

Daß diese Waage zur Messung geringer Substanzausbeuten oder auch geringer Mengen weiter zu verarbeitenden biologischen Materials (Hautkrusten, Haare, Nägel usw.) verwendet werden kann, ist selbstverständlich. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die vereinfachte SALVIONI-Waage neben der eigentlichen analytischen Mikrowaage für den Mikrochemiker die gleiche Bedeutung hat wie

die einfachen Laboratoriums-Handwaagen mit Hornschalen für das makrochemische Arbeiten.

Die häufige Beanspruchung der Federwaage für die verschiedenen Zwecke hat auch ihre Nachteile aufgezeigt. Die Waage ist für den alltäglichen Gebrauch zu zart gebaut und den mechanischen Beanspruchungen daher nicht gewachsen. Das Abbrechen oder Abspringen des Glasfadens durch Anstoßen oder Hängenbleiben ist häufig. Die Reparatur, vor allem das Aussuchen eines passenden neuen Glasfadens, ist mühsam und zeitraubend und überdies immer mit einer neuen Eichung der Skala verbunden. Der dünne Glasfaden hat auch den Nachteil, daß er leicht seitlich schwingt. Gelegentlich lockert sich auch die durch einen gebohrten Kork führende Glasachse (Glasstab), auf welchen der Faden angeklebt ist oder es löst sich durch Springen des Kitts der ganze Teil ab.

Um diese Nachteile zu beseitigen, haben wir die vereinfachte SALVIONI-Federwaage mit einigen Abänderungen neu gebaut. In der Abbildung ist dieses für den täglichen Gebrauch strapazfähig gebaute Modell wiedergegeben.

Die Glasplatte G, welche die mechanische Stütze der Waage bildet, ist 4 mm stark, etwa 12 cm hoch und 18 cm lang; sie wird auf der Unterlage durch zwei kräftige Holzleisten festgehalten. Um der Waage die nötige Standfestigkeit zu geben, wurde die Unterlage zu einem Kästchen mit Schublade ausgebaut, in welcher gleichzeitig die Wägeschälchen, Pinzette, Mikrospatel und dergleichen aufbewahrt werden können.

Prinzipiell neu an diesem Modell ist der Ersatz der Glasfeder durch ein 1 mm breites Band aus bestem Uhrfedernstahl. Das Band ist in der Metallachse A fest eingeklemmt. Die Achse durchstößt die Glasplatte und ist rückwärts durch eine Schraube festgezogen. Durch Lockern der Schraube wird die Achse A drehbar und ermöglicht die Verschiebung der Feder, welche mit dem Wägeschälchen auf den Nullpunkt der Waage eingestellt wird. Durch Festziehen der Schraube wird die Achse A in dieser Stellung fixiert.

Das Stahlband bildet bei N eine kleine Schlinge, in welche das Wägeschälchen direkt eingehängt werden kann; ein eigenes Verbindungsstück für Schälchen und Faden, wie es die Glasfederwaage hatte, wurde dadurch entbehrlich. Die Skala S besteht aus einer

kleineren Glasplatte, welche (entsprechend der Lage der Feder) etwas vor der Grundplatte G liegt und mit dieser durch die beiden Schrauben a und a′ fest verbunden ist. Die eigentliche Skala ist auf Papier gezeichnet und wird von rückwärts gegen die Glasscheibe gepreßt. Die Wägeschälchen, welche alle von gleichem Gewicht sein müssen, sind ganz aus Leichtmetall hergestellt. Zum Schutze der Waage dient der Kasten K, welcher aus Holz oder Karton hergestellt wird.

Dieses neue, strapazfähig gebaute Modell der vereinfachten Salvioni-Federwaage hat uns die Firma Paul Haack in Wien hergestellt, von der die Waage bezogen werden kann. Unser Modell, das im Institut für medizinische Chemie seit Herbst vergangenen Jahres in Verwendung steht, hat bisher sämtlichen Anforderungen vollauf entsprochen. Sie kann daher als recht nützliches und für mikrochemisches Arbeiten schwer entbehrliches Gerät bestens empfohlen werden.

Zur Mikroanalyse der Uraninite.

(Kontrolle mittels Standardlösungen.)

Von

Friedrich Hecht und **Herbert Krafft-Ebing.**

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 7. März 1934.)

Die vorliegende Arbeit soll im engen Anschluß an frühere Veröffentlichungen[1] über die Kontrolle der Analysenmethode von Uraniniten an Standardlösungen, bezw. über gewisse Verbesserungen berichten. Da der vollständige Gang der Analyse bereits an einer Stelle[2] eingehend beschrieben worden ist, dürfte es genügen, ihn hier lediglich kurz wiederzugeben.

Die Einwaage des Minerals wird in Salpetersäure (1 : 1) gelöst, das Ungelöste abfiltriert, geglüht, gewogen und durch Abrauchen mit reinster Flußsäure und Schwefelsäure der Anteil an SiO_2 bestimmt. Im Filtrat wird die sehr geringe Menge der löslichen Kieselsäure durch dreimaliges Abrauchen mit Salpetersäure abgeschieden und bestimmt. Hierauf werden die Nitrate in Chloride übergeführt und durch Einleiten von H_2S die Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe gefällt. Durch Behandlung mit gelbem Schwefelammon erhält man die darin löslichen, stets äußerst geringen Anteile, welche in den Analysen, falls vorhanden, unter „SnO_2 (?)“ angegeben wurden[3]. Das zurückbleibende Bleisulfid wird in Salpetersäure (1 : 1) gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure abgeraucht, das Blei als $PbSO_4$ gewogen. Im Filtrat wird der Schwefel-

[1] F. Hecht, Mikrochemie, **X**, 45 (1931); derselbe, Mikrochemie, **XII**, 193 (1932); F. Hecht und W. Reich-Rohrwig, Mikrochemie, **XII**, 281 (1932/33).

[2] F. Hecht, Mikrochemie, **XII** (l. c.).

[3] In der Literatur sind einige Fälle angegeben, in denen in Uraniniten kleine Mengen von Sn gefunden worden sind.

wasserstoff durch Eindampfen zur Trockene entfernt und der Rückstand mit wenig Salpetersäure oxydiert. Dann werden Fe, Al, Th und die seltenen Erden bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorhydrat durch Fällung mit Ammoniak von U, Ca und Mg getrennt (zweimalige Wiederholung, demnach insgesamt dreimalige Trennung), welche in Lösung bleiben. In den vereinigten Filtraten werden durch Eindampfen mit Salpetersäure das Hydroxylamin und der größte Teil der Ammonsalze zerstört, die Trennung zwecks Erfassung kleiner, in Lösung gebliebener Mengen von Fe, Al, Th und seltenen Erden noch einmal ausgeführt und im Filtrat das Hydroxylamin abermals zerstört; sodann wird das Uran in essigsaurer Lösung als Oxin gefällt und als Uranoxin bestimmt. Nach Eindampfen des Filtrats und Glühen des Rückstandes wird Calcium mittels Pikrolonsäure gefällt und bestimmt, endlich im Filtrat Magnesium in ammoniakalisch alkoholischer Lösung als Magnesiumoxin bestimmt.

Der Hydroxydniederschlag des Fe, Al, Th und der seltenen Erden wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, Thorium und ein Teil der seltenen Erden werden mit Oxalsäure gefällt, filtriert; hierauf wird mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, die neuerliche Fällung von seltenen Erden ebenfalls filtriert und beide Fraktionen (jede für sich) zu Oxyden geglüht und gewogen; im Filtrat können nach der Zerstörung der Oxalsäure Eisen und Aluminium mit Ammoniak oder Oxin gefällt werden. Die Oxyde des Thoriums und der seltenen Erden werden durch Pyrosulfataufschluß (I. Fraktion), bezw. Salpetersäure (II. Fraktion) wieder in Lösung gebracht und die erste Fraktion mit Ammoniak gefällt und filtriert. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, in den vereinigten Lösungen der Nitrate beider Fraktionen wird nach vollständigem Fortdampfen der Säure das Thorium mit Hilfe von Ammonnitrat und Wasserstoffsuperoxyd als Peroxydhydrat von den seltenen Erden getrennt. Die Trennung wird wiederholt und schließlich der Niederschlag zu ThO_2 verglüht.

Es wurde nun, wie schon erwähnt, mit Hilfe von genau eingestellten Lösungen versucht, diesen Analysengang zu kontrollieren, bezw. in einigen Punkten zu verbessern. Dabei wurde lediglich auf den Zusatz von Kieselsäure oder Silikaten verzichtet, da einerseits diese keinen konstitutiven Bestandteil von Uraniniten

(letzteren im allgemeinen Sinne) darstellen, anderseits von dem einen von uns bereits in einigen Fällen[4] gezeigt worden ist, daß Makro- und Mikrobestimmungen des salpetersäureunlöslichen Rückstandes und der SiO_2 bei Uraniniten übereinstimmende Werte ergeben. Außerdem ist auch von H. THURNWALD und A. A. BENEDETTI-PICHLER[5] bewiesen worden, daß das Mikroverfahren der Abscheidung von SiO_2 richtige Werte ergibt.

Im Analysengang wurden demnach folgende Ionen berücksichtigt: Pb, Th, seltene Erden, Fe, Al, U, Ca, Mg.

A. Stellung der Lösungen.

a) Blei: Pb lag als Nitratlösung vor. 10 bis 20 ccm wurden in einen gewogenen Platintiegel (von etwa 11 g Gewicht) einpipettiert, in diesem eingedampft, mit einem Überschuß (2 bis 3 Tropfen) reinster MERCK'scher Schwefelsäure abgeraucht und bei 600° geglüht, gewogen, hierauf mit 1 Tropfen konz. Salpetersäure und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure nochmals abgeraucht, geglüht und gewogen; nach neuerlicher Zugabe von je 1 Tropfen konz. Schwefel- und Salpetersäure, Abrauchen, Glühen und Wägen zeigte sich so gut wie nie eine weitere Gewichtsveränderung. Gewichtskonstanz wurde hier wie in allen übrigen Fällen angenommen, wenn die Abweichung nicht mehr als $\pm$ 10 γ betrug.

Die so erhaltenen Werte waren:

10 ccm Pb-Lösung ergaben: 3,266 mg $PbSO_4$
3,295 mg $PbSO_4$
3,276 mg $PbSO_4$
3,262 mg $PbSO_4$
3,294 mg $PbSO_4$
3,285 mg $PbSO_4$
3,260 mg $PbSO_4$
3,251 mg $PbSO_4$

Dies entsprach im Mittel 3,273 mg $PbSO_4$ (größte Abweichung vom Mittel $\pm$ 0,7%), daher in 10 ccm 2,236 mg Pb oder 2,408 mg PbO.

[4] F. HECHT, Mikrochemie, **X** (l. c.); derselbe, Amer. Journ. Sci., 1934 (im Druck).

[5] H. THURNWALD und A. A. BENEDETTI-PICHLER, Mikrochemie, **XI**, 200 (1932).

In zwei Fällen wurde folgendermaßen verfahren: statt 2 Tropfen wurden 5 bis 6 Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt und das Abrauchen auf der Heizplatte nur bis zum Entweichen dicker weißer Dämpfe getrieben. Sodann wurde das Erhitzen beendet und nach dem Erkalten in den Platintiegel etwa 2 ccm Wasser zufließen gelassen, kurze Zeit auf dem siedenden Wasserbad unter Umschwenken erwärmt, abkühlen gelassen und mit 2 ccm vorher nochmals destillierten Alkohols versetzt. Nunmehr wurde der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt und über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tage wurde das abgeschiedene Bleisulfat durch ein (früher zusammen mit dem Platintiegel gewogenes) Platinfilter abfiltriert, dreimal mit je ½ ccm der üblichen Waschflüssigkeit (100 ccm H_2O, 100 ccm Alkohol, 4 ccm konz. Schwefelsäure) und schließlich zweimal mit je ½ ccm Alkohol gewaschen. Tiegel und Filter wurden kurze Zeit in einen Trockenschrank von 110° Temperatur gebracht und hierauf 15 bis 20 Minuten im elektrischen Ofen bei etwa 600° geglüht, erkalten gelassen und gewogen.

Die Resultate waren:

in 15 ccm Pb-Lösung 4,910 mg $PbSO_4$
4,890 mg $PbSO_4$,

daher in 10 ccm Pb-Lösung

2,236 mg Pb entsprechend 2,408 mg PbO
2,227 mg Pb entsprechend 2,399 mg PbO.

Der Mittelwert war demnach 2,232 mg Pb entsprechend 2,404 mg PbO, stand also in bester Übereinstimmung mit dem nach der Rückstandsmethode erhaltenen Wert.

b) Seltene Erden: Es wurde ein dunkelbraun gefärbtes Präparat von Oxyden seltener Erden benützt, das aus Pechblende von St. Joachimsthal durch C. Ulrich (Wien) extrahiert und mir vom Wiener Radiuminstitut zur Verfügung gestellt worden war[6]. Es wurde davon eine schwach salpetersaure Lösung bereitet.

10 ccm dieser Lösung wurden in einen samt Pt-Filter gewogenen Pt-Tiegel gebracht und nach Erhitzen auf dem Wasserbad mit etwa 1 ccm kalt gesättigter Oxalsäurelösung und ½ bis ¾ ccm kalt ge-

[6] Herrn Prof. Dr. St. Meyer, dem Vorstande des Wiener Radiuminstituts, sei hierfür an dieser Stelle aufrichtig gedankt.

sättigter Ammonoxalatlösung versetzt. Hierauf wurde auf ein Volumen von etwa 5 bis 6 ccm eingedampft, über Nacht stehengelassen, am nächsten Tage filtriert, mehrmals mit einer heißen, ungefähr auf das Dreifache verdünnten Mischung gleicher Teile kalt gesättigter Lösungen von Ammonoxalat und Oxalsäure gewaschen, Tiegel samt Filter im Trockenschrank bei 110° kurz getrocknet und hierauf allmählich im elektrischen Ofen erhitzt, bis schließlich Rotglut erreicht war, welche Temperatur etwa 10 Minuten lang aufrechterhalten wurde. Nochmaliges Glühen änderte das Gewicht nicht mehr.

In 10 ccm wurden gefunden:

3,930 mg seltene Erden
3,925 mg seltena Erden
3,969 mg seltene Erden
3,989 mg seltene Erden
3,963 mg seltene Erden

im Mittel daher 3.955 mg (größte Abweichung vom Mittel ± 0,9%).

c) Thorium: Reinstes Thoriumnitrat „für wissenschaftliche Zwecke" der Firma Dr. Schuchardt wurde in verdünnter Salpetersäure (5%) gelöst. Je 10 ccm dieser Lösung wurden in einen samt Platinfilter gewogenen Platintiegel gebracht, auf einem siedenden Wasserbad erhitzt, mit etwa 1½ ccm einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung versetzt und hierauf die Lösung auf etwa 5 ccm eingedampft. Nach dem Stehen über Nacht wurde filtriert und mehrmals mit heißer, auf das Dreifache verdünnter, kalt gesättigter Oxalsäurelösung gewaschen. Trocknung und Glühen erfolgten wie bei den seltenen Erden.

In 10 ccm Thoriumlösung wurden gefunden:

7,830 mg ThO_2
7,855 mg ThO_2
7,804 mg ThO_2
7,760 mg ThO_2
7,760 mg ThO_2

im Mittel demnach 7,801 mg ThO_2 (größte Abweichung vom Mittel ± 0,7%).

d) Eisen: Reinstes Ferrichlorid wurde in sehr verdünnter Salzsäure (2 bis 3%) gelöst. 20 bis 30 ccm dieser Lösung wurden in einem Porzellantiegel eingedampft, der Rückstand in 0,05 ccm konz. Salzsäure und Wasser gelöst und unter gründlichem Nachspülen mit einigen Tropfen Salzsäure und etwas heißem Wasser durch ein Berliner Porzellanfilter in einen gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt[7]. Das Volumen betrug nunmehr etwa 5 ccm. Auf einem Wasserbadaufsatz wurde auf etwa 60 bis 70° erwärmt, ungefähr 1 ccm 4%iger Oxinacetatlösung[8] und hierauf 0,5 ccm konz. Ammonacetatlösung zugesetzt. Nachdem kurz auf dem Wasserbad weiter erwärmt worden war, wurde der entstandene schwarze Niederschlag von Fe-Oxin absitzen gelassen und nach etwa einer halben Stunde filtriert. Dabei wurde mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat vollkommen farblos war. Der Niederschlag wurde unter Durchsaugen staubfreier Luft bei 110 bis 115° gewichtskonstant getrocknet. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

In 20 ccm wurden gefunden:

10,310 mg Fe-Oxin, daher in 10 ccm: 0,843 mg Fe_2O_3
10,379 mg Fe-Oxin, daher in 10 ccm: 0,849 mg Fe_2O_3
10,141 mg Fe-Oxin, daher in 10 ccm: 0,829 mg Fe_2O_3
10,210 mg Fe-Oxin, daher in 10 ccm: 0,835 mg Fe_2O_3
10,250 mg Fe-Oxin, daher in 10 ccm: 0,839 mg Fe_2O_3

im Mittel daher in 10 ccm Lösung 0,839 mg Fe_2O_3 (größte Abweichung vom Mittel $\pm$ 1,2%). Außerdem wurden in einigen Fällen je 10 ccm der Eisenlösung in einen samt Platinfilter gewogenen Platintiegel gebracht, dort auf 2 bis 3 ccm eingedampft und nach Zugabe einer Messerspitze Ammoniumchlorid mit Ammoniak gefällt, nach kurzem weiteren Erwärmen auf dem Wasserbad filtriert und mit heißem Wasser gewaschen.

In 10 ccm wurden gefunden:

0,842 mg Fe_2O_3
0,839 mg Fe_2O_3
0,825 mg Fe_2O_3

demnach im Mittel 0,835 mg Fe_2O_3 (größte Abweichung vom Mittel $\pm$ 1,2%).

[7] F. Hecht u. W. Reich-Rohrwig, Mikrochemie, XII, 290, Abb. 3 (1932/33).
[8] 100 ccm dieser Lösung enthalten 4 g Oxin und 8 ccm Eisessig.

Für die weiteren Analysen wurde der nach der Oxinmethode erhaltene Mittelwert zugrunde gelegt.

e) Aluminium: Auf analoge Weise erfolgte die Stellung einer schwach sauren Aluminiumnitratlösung, doch wurde nach dem Zusatz von Ammonacetat, der die Ausfällung bewirkte, verdünnter Ammoniak (1 : 4) tropfenweise zugesetzt, bis eine weißlichgelbe, auch beim Schütteln beständige Trübung von ausfallendem Oxin auftrat. Diese wurde durch Zusatz von 0,05 ccm Eisessig wieder in Lösung gebracht. Dieser Vorgang wurde wegen der größeren Löslichkeit des Aluminiumoxins eingeschlagen: die Lösung, in welcher die Fällung des Aluminiumoxins erfolgte, darf nämlich höchstens 2% freie Essigsäure enthalten (bei Eisen 10%). Da das Endvolumen nach der Fällung etwa 6 bis 7 ccm betragen soll, ist auf diese Weise gewährleistet, daß die Konzentration der freien Essigsäure diese obere Grenze nicht überschreitet. Das Lösungsvolumen kann leicht abgeschätzt werden, weil der Fassungsraum der Filterbecher etwa 10 ccm ist. Die für die Fällung verwendete Menge Oxin betrug 2 ccm (also mehr wie beim Eisen), einerseits wegen der größeren Säurelöslichkeit des Aluminiumoxins, die durch einen größeren Oxinüberschuß herabgemildert wird, anderseits wegen des niedrigeren Aluminiumgehaltes, bezw. des größeren Oxingehaltes der Verbindung im Vergleich zum Eisenoxin.

In 5 ccm wurden gefunden:

5,728 mg Al-Oxin entsprechend 0,636 mg Al_2O_3
5,723 mg Al-Oxin entsprechend 0,635 mg Al_2O_3
5,732 mg Al-Oxin entsprechend 0,636 mg Al_2O_3

demnach in 10 ccm Lösung im Mittel 1,272 mg Al_2O_3 (größte Abweichung vom Mittel $\pm$ 0,1%).

f) Uran: Von einer schwach salpetersauren Uranylnitratlösung wurden je 3 ccm aus einer geeichten Mikrobürette in einen bei 110° gewichtskonstant getrockneten Jenaer Mikrofilterbecher fließen gelassen. Die Lösung wurde mit 1½ ccm 4%iger Oxinacetatlösung und nach Erwärmen auf etwa 70° mit 0,5 ccm einer konz. Ammonacetatlösung versetzt. Sodann wurde wie bei der Aluminiumfällung (siehe oben) die Konzentration der freien Essigsäure, welche 2%

nicht überschreiten darf, verringert. Nach dem Auskühlen und Absitzenlassen des Niederschlages wurde filtriert und dreimal mit heißem Wasser gewaschen. Sodann wurde unter Durchleiten staubfreier Luft bei 110° getrocknet, bis konstantes Gewicht erreicht war.

In 3 ccm der Lösung wurden gefunden:

26,812 mg U-Oxin entsprechend 9,079 mg U
26,809 mg U-Oxin entsprechend 9,078 mg U

demnach im Mittel in 10 ccm 30,263 mg U entsprechend 35,680 mg U_3O_8.

g) Calcium: Es wurde eine schwach salpetersaure Calciumnitratlösung verwendet. 20 bis 30 ccm davon wurden in einem Porzellantiegel eingedampft, der Rückstand in heißem Wasser gelöst und durch ein Porzellanfilter unter gründlichem Nachspülen in einen unter Durchsaugen staubfreier Luft getrockneten und gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt. Das Volumen betrug etwa 4 ccm. Es wurden 5 bis 6 ccm einer n 100-Pikrolonsäurelösung zugesetzt und während der Fällung auf ungefähr 50° erwärmt. Nach mehrstündigem Absitzenlassen im Eisschrank wurde filtriert und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde lufttrocken gesaugt und Becher plus Niederschlag gewichtskonstant gewogen.

In 30 ccm wurden gefunden:

10,518 mg Ca-Pikrolat entsprechend 0,830 mg CaO
10,406 mg Ca-Pikrolat entsprechend 0,821 mg CaO

in 10 ccm demnach im Mittel 0,275 mg CaO (größte Abweichung vom Mittel ± 0,5%).

h) Magnesium: Eine nach der Pyrophosphatmethode gestellte Lösung von Magnesiumchlorid wurde exakt auf das 200fache verdünnt. Da die resultierende Magnesiumlösung einen außerordentlich geringen Magnesiumgehalt aufweisen sollte, wurde auf eine Kontrolle der Lösung nach der Mikromethode verzichtet, da eventuelle Abweichungen vom Makrowert bei dieser Verdünnung unmöglich ins Gewicht fallen konnten.

10 ccm enthielten 0,052 mg MgO.

B. Einzeltrennungen und Gesamtanalysen.

a) Methodisches. Im folgenden sollen gewisse Abänderungen und Verbesserungen sowie ergänzende Erfahrungen zu der von F. Hecht, bezw. F. Hecht und W. Reich-Rohrwig (l. c.) angegebenen Methode beschrieben werden.

Die Bleibestimmung wurde, wie in der schon zitierten Arbeit von F. Hecht über die Thorianite angegeben, ausgeführt, jedoch nicht als Rückstandsbestimmung, sondern durch Filtration des $PbSO_4$ (siehe die Beschreibung oben im Abschnitt „Stellung der Lösungen"). Verschiedene Bestimmungen im Mineral hatten nach der Rückstandsmethode stets Werte geliefert, welche um 1 bis 2% der vorhandenen Bleimenge höher als nach dem Filtrationsverfahren ausfielen. Die Ursache liegt allenfalls darin, daß zum Lösen des Bleisulfids und quantitativen Überspülen in den Platintiegel doch relativ ziemlich viel heiße Salpetersäure (1 : 1) erforderlich ist und diese möglicherweise eine gewisse lösende Wirkung auf den Gummischlauch und vielleicht auch auf das Porzellanfilter ausübt.

Obwohl kein Zinn und Antimon zugesetzt wurden, wurde das gefällte und filtrierte Bleisulfid doch mit Schwefelammon behandelt, um dem von F. Hecht und W. Reich-Rohrwig bei den wirklichen Uraniniten angewendeten Gang treu zu bleiben und eine etwaige Wirkung dieser Behandlung auf das Bleisulfid festzustellen. Eine solche ist jedoch nicht vorhanden.

Bei der Hydroxylamintrennung wurde bei Einwaagen von etwa 30 mg Analysensubstanz das Auslangen mit kleineren Mengen Hydroxylaminchlorhydrat gefunden, nämlich mit 0,5, bezw. 0,3 g, statt mit 0,7, bezw. 0,5 g. Als Waschflüssigkeit diente heißes, schwach ammoniakalisches Wasser, welchem bei den beiden ersten Trennungen noch etwas Ammonchlorid, bei der dritten und vierten Trennung aber Ammonnitrat zugesetzt wurde, da die bei diesen letzteren anfallenden Niederschläge in Salpetersäure zu lösen und die Lösungen in einen Platintiegel überzuführen sind. Es muß warm filtriert werden, da sonst Gefahr besteht, daß der Fe-Niederschlag kolloidal wird. Zum Zwecke der Zerstörung des Hydroxylamins wird mit Hilfe einer der bei unseren Arbeiten verwendeten Mikropipetten (von etwa ¼ ccm Fassungsvermögen) konz. Salpetersäure der Lö-

sung zugefügt, solange als dieser Zusatz neuerlich Gasentwicklung hervorruft. Erst dann wird die Stielkugel abgenommen und abgespült. Nunmehr kann zur Trockene verdampft werden, wobei sich regelmäßig zeigt, daß alle Ammonsalze zerstört und nur noch Nitrate von Uran, Calcium und Magnesium übriggeblieben sind. Von der Verwendung der rauchenden Salpetersäure (wie seinerzeit von F. HECHT [l. c.] angegeben) ist wegen der zu heftigen Wirkung besser abzusehen.

Bei der Fällung des Thoriums und der seltenen Erden (I. Fraktion) wurde ein etwas kleineres Volumen gewählt, nämlich insgesamt 3 bis 4 ccm. Nach der Filtration wird zur heißen Lösung ohne Anwendung eines Indikators tropfenweise Ammoniak zugesetzt, bis sich eben ein neuerlicher Niederschlag bildet, dann eine Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt und noch 4 bis 5 Tropfen Ammoniak (1 : 1) zugesetzt, worauf die Oxalate der seltenen Erden in anfänglich flockiger, beim Erwärmen später kristallinisch werdender Form ausfallen. Die Lösung ist jedoch jetzt immer noch schwach sauer. Es stellte sich hingegen stets heraus, daß sich im Filtrat beim Eisen und Aluminium noch ganz geringe Mengen seltener Erden befanden. Um auch diese der quantitativen Bestimmung zuzuführen, wurde folgender Weg eingeschlagen: Das Filtrat wird in einem Porzellantiegel fast zur Trockene eingedampft, hierauf werden 8 bis 10 Tropfen Perhydrol und 0.3 bis 0.4 ccm konz. Salzsäure zugesetzt und der Tiegel mit einer Stielkugel bedeckt. Eine heftige Gasentwicklung beginnt, welche nach einiger Zeit aufhört. Die Stielkugel wird abgenommen und abgespritzt, die Lösung eingedampft und noch eine Zeitlang der Rückstand in einem Trokkenschrank bei 200° erhitzt. (Es empfiehlt sich, hier noch vorher eine Behandlung mit Königswasser in der Wärme einzuschalten.) Auf diese Weise wird die Oxalsäure entfernt. Der Rückstand wird zuerst mit einigen Tropfen Salzsäure, dann einige Male mit ein paar Tropfen Salpetersäure abgeraucht. Die mit einem Tropfen Salpetersäure versetzte Lösung des Rückstandes wird in einen samt Filter gewogenen Platintiegel übergesaugt, nach Eindampfen in einem Volumen von etwa 2 ccm mit je 10 Tropfen kalt gesättigter Oxalsäure- und Ammonoxalatlösung versetzt. Stets entsteht an dieser Stelle noch ein ganz geringer Niederschlag von seltenen Erden (III. Fraktion), welcher abfiltriert, geglüht und gewogen wird. Es

sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß ganz allgemein bei radioaktiven Mineralien, welche seltene Elemente enthalten, die Trennungen der einzelnen Bestandteile vielfach nicht ganz glatt in einer Operation gelingen, da es sich oft gewissermaßen nur um eine Art Anreicherungsverfahren handelt. Dieser Hinweis erscheint notwendig, um dem eventuell denkbaren Einwand zu begegnen, daß die angewendete Methode der Uraninitanalyse übermäßig umständlich sei. Zur Erzielung exakter Werte müssen auch bei Makroanalysen derartiger Minerale ähnliche Schwierigkeiten überwunden werden.

Nachdem sämtliche Oxyde von Thorium und seltenen Erden auf dem von F. Hecht (l. c.) angegebenen Wege (Aufschluß mit Pyrosulfat[9], bezw. Lösen in Salpetersäure) in die Nitrate übergeführt worden sind, wird in der dort beschriebenen Weise mit Wasserstoffsuperoxyd die Trennung vorgenommen. Im Filtrat des Thoriums wurden die seltenen Erden nochmals gefällt und bestimmt.

Das Filtrat vom Reste der seltenen Erden (der III. Fraktion) wird in der vorhin beschriebenen Art neuerlich von Oxalsäure und Ammonsalzen befreit. Der Rückstand, welcher Eisen und Aluminium enthält, wird in einigen Tropfen konz. Salzsäure und heißem Wasser gelöst, allenfalls vorher mit Salpetersäure abgeraucht, die Lösung unter gründlichem Nachspülen mit heißem Wasser in einen Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt und mit 3 ccm 4%iger Oxinlösung versetzt, dann auf etwa 70° erwärmt und 0,5 ccm konz. Ammonacetatlösung hinzugefügt. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird in der bereits beschriebenen Weise mit Ammoniak die Essigsäure abgestumpft. Nach dem Erkalten wird filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser

[9] Zu bemerken wäre hier, daß bei Anwendung von genügend viel Pyrosulfat stets beim nachfolgenden Behandeln der erkalteten Schmelze mit heißem Wasser und Salpetersäure eine klare Lösung erzielt wird, welche in einen Porzellantiegel übergesaugt und dort mit Ammoniak versetzt wird. Der entstandene Niederschlag wird nach genügendem Absitzen in der Wärme durch ein Porzellanfilter filtriert und mit heißem, ammoniakalischem, ammonnitrathaltigem Wasser gewaschen, in Salpetersäure gelöst und die Fällung wiederholt. Der neuerliche Niederschlag ist genügend sulfatfrei und wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit den Nitraten der II. Fraktion der Erden vereinigt.

vollkommen farblos ist. Bei 110 bis 115° wird unter Durchsaugen staufreier Luft zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Der Niederschlag wird hierauf auf dem Wasserbad durch Zugabe von Eisessig gelöst und die Lösung unter Nachspülen mit heißer Essigsäure (1 : 1) in einen Porzellantiegel gesaugt. Nachdem die Lösung völlig eingedampft ist, wird der Tiegel eine Viertelstunde bei 180 bis 200° im Trockenschranke erhitzt und sodann der Boden mit sublimierter Oxalsäure bedeckt und geglüht. Schon durch schwaches Glühen gelingt es, das Oxin zu zerstören. Der Rückstand wird nun auf dem Wasserbad einige Zeit mit konz. Salzsäure digeriert und unter Nachspülen mit heißem Wasser in einen Porzellantiegel gesaugt. Nach Zugabe von 0,1 g Weinsäure wird auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt und sodann bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet, hierauf ammoniakalisch gemacht und noch kurze Zeit eingeleitet. Nachdem der Eisensulfidniederschlag sich abgesetzt hat (was sehr rasch erfolgt), wird die Lösung durch ein Porzellanfilter abgesaugt. Als Waschflüssigkeit dient eine ganz verdünnte Schwefelammonlösung. Das Eisensulfid wird nun in einigen Tropfen Salzsäure und Wasser gelöst, die Lösung in einen Porzellantiegel übergesaugt und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser aufgenommen und die Lösung durch ein Porzellanfilter in einen gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt. Nach Zugabe von 1 ccm Oxinacetatlösung wird auf etwa 70° erwärmt und 0,5 ccm konz. Ammonacetatlösung zugesetzt. Das ausfallende Eisenoxin wird nach längerem Stehenlassen abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das Gewicht des Eisenoxinniederschlages ist von der Summe Eisenoxin + Aluminiumoxin abzuziehen, wodurch man die Menge an Aluminiumoxin erhält. Zu erwähnen ist, daß das Fe-Oxin sowohl allein als auch im Gemisch mit Al-Oxin durch die Sinterplatte der Jenaer Mikrofilterbecher mit Sicherheit filtrierbar ist[10].

Hat man etwa zur Kontrolle den Niederschlag von Eisen- + Aluminiumoxin in Eisessig gelöst, die Lösung in einem gewogenen Platintiegel eingedampft und den Rückstand verglüht (Fe_2O_3 +

[10] Siehe dazu A. Benedetti-Pichler, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 12–13 (1929).

+ Al_2O_3), so ist dieser durch einen Pyrosulfataufschluß in Lösung zu bringen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Lösung fällt Platinsulfid aus. Das Einleiten wird unterbrochen, der Tiegel auf das Wasserbad gestellt und die Lösung eine Zeitlang eingedampft, wodurch sich das Platinsulfid zusammenballt. Hierauf wird etwas mit Wasser verdünnt, dann noch eine Viertelstunde Schwefelwasserstoff eingeleitet und nun das Platinsulfid durch ein Porzellanfilter abfiltriert und die Lösung in einen Porzellantiegel gesaugt, in welchem die Eisenfällung als Sulfid erfolgen kann.

Bei der Fällung des Urans ist folgendes zu beachten: es empfiehlt sich, den Eindampfrückstand der Nitrate des Urans, Calciums und Magnesiums (nach der letzten Zerstörung des Hydroxylamins) in zwei Tropfen Salpetersäure und etwas heißem Wasser zu lösen. Bei der Fällung mit Oxin muß die Konzentration an freier Essigsäure sich unter 2% halten, was durch Abstumpfen mit Ammoniak nach der Fällung erreicht werden kann (siehe oben). Da die Jenaer Mikrofilterbecher ungefähr 10 ccm fassen, ist eine Abschätzung des Fällungsvolumens und Berechnung der Essigsäurekonzentration auf Grund des Volumens der zugesetzten Oxinmenge leicht möglich. Durch Zugabe einiger Tropfen Ammoniak bekannten Gehaltes kann man allenfalls ohne Schwierigkeit die Essigsäurekonzentration entsprechend erniedrigen. Bei Verwendung von nochmals selbst destillierten Merck'schen Säuren (HCl und HNO_3) ist im Filtrat des Uranoxins kein Eisen mehr zu finden (durch Zerstören der Ammonsalze mit Königswasser hineingelangt). Der Eindampfrückstand des Filtrats wird in Nitrate übergeführt, geglüht, in einem Tropfen Salzsäure und etwas Wasser gelöst. in einen gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt und dort unter Durchleiten eines staubfreien Luftstromes zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird in heißem Wasser gelöst und das Calcium mit Pikrolonsäure gefällt. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand geglüht (bei den vorliegenden kleinen Substanzmengen ist kaum die Gefahr des Verpuffens vorhanden), in zwei Tropfen Salzsäure und 1 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösung in einen gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher übergeführt und das Magnesium als Magnesiumoxin[11] gefällt. Man setzt zur Lösung eine Messerspitze festes

[11] R. Strebinger und W. Reif, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 319 (1929).

Ammonchlorid und fünf Tropfen Ammoniak hinzu, erwärmt auf etwa 70° und fällt mit einem kleinen Überschuß einer 1%igen alkoholischen Oxinlösung. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird filtriert und abwechselnd mit heißem, schwach ammoniakalischem Wasser und Alkohol, zum Schlusse nochmals mit Alkohol gewaschen und unter Durchsaugen eines staubfreien Luftstromes bei 105° getrocknet.

b) Einzeltrennungen.

1. *Pb* im Gemisch mit Fe, Al, Th, seltenen Erden, U, Ca, Mg.
   PbO angewendet: 2,890 mg; gefunden: 2,866 mg.
2. *ThO_2 + seltene Erden* im Gemisch mit U, Fe, Al, Ca, Mg:
   ThO_2 + seltene Erden angewendet: 5,878 mg; gefunden: 5,894 mg.
3. *U* im Gemisch mit seltenen Erden, Th, Fe, Al:
   U_3O_8 angewendet: 17,840 mg; gefunden: 17,950 mg.
4. *Fe_2O_3 + Al_2O_3* im Gemisch mit seltenen Erden, Th, U:
   Fe_2O_3 + Al_2O_3 angewendet: 2,111 mg; gefunden: 2,132 mg (NH_3-Fällung).
5. *ThO_2 getrennt von seltenen Erden* im Gemisch mit Fe, Al, U, Ca, Mg:

   ThO_2 angewendet: 3,900 mg; gefunden: 3,848 mg;
   seltene Erden: ungefähr 2 mg angewendet.

Bei diesen Trennungen wurden angewendet:

ThO_2	Seltene Erden	Fe_2O_3	Al_2O_3	U_3O_8	CaO	MgO
4	2	1	1	18	0,3	0,05 mg

(entsprechend der Zusammensetzung von kanadischen oder südafrikanischen Uraniniten).

c) Gesamtanalysen.

A.

	Angewendet:		Gefunden:			
	mg	%	mg	%	mg	%
			I.		II.	
PbO	2,890	9,95	2,879	9,91	2,866	9,87
Fe_2O_3	0,839	2,89	0,850	2,93	0,746	2,57
Al_2O_3	1,272	4,38	1,226	4,22	1,345	4,63
($Fe_2O_3 + Al_2O_3$)	(2.111)	(7,27)	(2,076)	(7,15)	(2,091)	(7,20)
Seltene Erden	1,978	6 81	1,925[12] (1,901[13])	6,63[12] (6,54[13])	1,925[12] (1,876[13])	6,63[12] (6,46[13])
ThO_2	3,900	13,43	3,957	13,62	3,897	13,41
(Selt. Erden + ThO_2)	(5,878)	(20,24)	(5,882)	(20,25)	(5,822)	(20,04)
U_3O_8	17,840	61,41	17,919	61,69	17,721	61,01
CaO	0,275	0,95	0,286[14]	0,98[14]	0,351	1,21
MgO	0,052	0,18	0,037[14]	0,13[14]	0,072	0,25
Summe	29,046	100,00	29,079	100,11	28,923	99,58

B.

	Angewendet:		Gefunden:			
	mg	%	mg	%	mg	%
			I.		II.	
PbO	1,204	3,60	1,186	3,55	1,210	3,62
Fe_2O_3	0,772	2,30	0,673	2,01	0,759	2,27
Al_2O_3	0,636	1,90	0,858	2,56	0,705	2,11
($Fe_2O_3 + Al_2O_3$)	(1,408)	(4,20)	(1,531)	(4,57)	(1,464)	(4,38)
Seltene Erden	1,028	3,07	—	—	1,155[12] (1,054[13])	3,45[12] (3,15[13])
ThO_2	2,652	7,93	—	—	2,576	7,70
(Selt. Erden + ThO_2)	(3,680)	(11,00)	(3,740)	(11,18)	(3,731)	(11,15)
U_3O_8	26,403	78,91	26,567	79,40	26,326	78,68
CaO	0,662	1,98	0,528	1,58	0,640	1,91
MgO	0,104	0,31	0,129	0,38	0,101	0,30
Summe	33,461	100,00	33,681	100,66	33,472	100,04

[12] Vor der Trennung (durch Subtraktion des ThO_2 von der Summe der Oxyde erhalten).

[13] Nach der Trennung (direkte Bestimmung).

[14] Diese Werte wurden, da die wirklich hier gefundenen Zahlen unbefriedi-

Die vorliegende Arbeit wurde mit der uns vom Elizabeth Thompson Science Fund in Boston in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellten Mikrowaage, welche schon bei einigen früheren Untersuchungen wertvolle Dienste leistete, ausgeführt.

gend waren, durch Wiederholung der Analyse mit den gleichen Mengen ergänzt. Die gesamte Bogelanalyse A I ist auch in der im Druck befindlichen Arbeit von F. HECHT im Amer. Journ. Sci. wiedergegeben. Geringfügige Abweichungen der letzten Stellen der Werte gegenüber dieser Veröffentlichung sind auf die spätere Kontrolle der verwendeten Lösungen zurückzuführen.

Über die Polymorphie des α-Follikelhormons[1].

Von

A. Kofler und A. Hauschild.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 8. März 1934.)

Bei der Durchsicht der Literaturangaben über die Kristallformen und den Schmelzpunkt des α-Follikelhormons fallen Unklarheiten und Widersprüche auf, die uns eine eingehende kristalloptische Untersuchung und Mikroschmelzpunktbestimmung angezeigt erscheinen ließen. Die von uns in dieser Richtung unternommenen Untersuchungen führten zur Feststellung und genauen Charakterisierung von drei Modifikationen des α-Follikelhormons und damit zur Aufklärung der bisherigen Widersprüche.

Zur kristalloptischen Untersuchung und Mikroschmelzpunktbestimmung wurden in erster Linie die besonders schön ausgebildeten Kristalle verwendet, die man durch Sublimation erhält. Daneben wurden aber auch Kristalle geprüft, die aus Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln entstanden waren. Als Ausgangsmaterial diente das International Standard for the Oestrus-producing Hormone des National Institute for Medical Research, London. Außerdem wurden noch mehrere Präparate verschiedener Fabriken zum Vergleich herangezogen, worauf wir weiter unten zurückkommen wollen.

Die Sublimate enthalten drei Gruppen von Kristallen, die, wenn man sie einmal kennt, gut voneinander zu unterscheiden sind.

---

[1] Das bei dieser Arbeit benützte Polarisationsmikroskop samt Universaldrehtisch wurde uns über Vermittlung der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft als Leihgabe zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle den besten Dank aussprechen.

1. Die erste Gruppe bildet entweder flächenreiche Körner oder sechseckige Täfelchen. Die polyedrischen Körner zeigen häufig Schräglagen, es lassen sich aber daneben auch die drei, den drei kristallographischen Hauptebenen entsprechenden Lagen finden. Die auf 100 liegenden dickeren Kristalle (Fig. 1 a) haben in der Regel achteckigen Umriß mit abfallenden Flächen gegen die Ränder hin. Die Doppelbrechung ist nicht groß, trotz großer Dicke haben die Kristalle Farben zweiter, dritter und auch höherer Ordnung. Die erwähnten sechseckigen Täfelchen (Fig. 1 b) entsprechen kristallographisch derselben Lage; bei dickeren Täfelchen finden sich häufig schmale Prismenflächen 110 und $1\bar{1}0$, in der Richtung der c-Achse liegt die Schwingungsrichtung γ. Diese sechseckigen Täfelchen stimmen in den Winkeln und in der optischen Orientierung mit der von GIRARD, SANDULESCO, FRIDENSON, GAUDEFROY und RUTGERS[2] als orthorhombisch beschriebenen Modifikation des α-Follikelhormons überein. Auf die Unterschiede in den Brechungsindizes wird später eingegangen werden.

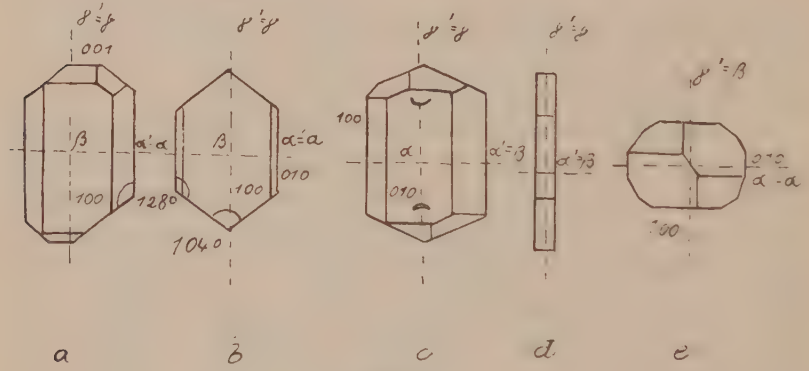


Fig. 1.

Rhombisch-metastabile Modifikation.

Die auf 010 liegenden Kristalle (Fig. 1 c) haben sechseckigen Umriß; die dem Beschauer zugewandte freie 010-Fläche ist meist nur ganz schmal, die übrige Begrenzung nach oben wird von einer Kombination des aufrechten Prismas und von Pyramidenflächen ge

[2] A. GIRARD, G. SANDULESCO, A. FRIDENSON, C. GAUDEFROY u. JR. J. J. RUTGERS, Compt. rend. Acad. Sciences, **194**, 1020 (1932).

bildet. Die Interferenzfarben auf 010, verglichen mit der Dicke, sind nicht hoch, meist zweiter und dritter Ordnung. Im Konoskop ist die spitze Bisektrix zu erkennen.

Es können sich auch die oben beschriebenen sechseckigen Tafeln auf 010 aufrichten (Fig. 1 d). Sie zeigen dann rechteckigen Umriß mit den abfallenden Prismenflächen 011 und $01\bar{1}$.

Am seltensten sind die auf 001 gewachsenen Kristalle (Fig. 1 e) mit länglich polygonalem Umriß und einer vierseitigen Pyramide nach oben.

Die Auslöschung der Kristalle ist in allen drei Lagen gerade, die Achsenebene liegt parallel zu 100, der optische Charakter ist negativ, der Achsenwinkel $2V = 73°$.

Die Brechungsindizes betragen:

$$\alpha = 1{,}594$$
$$\beta = 1{,}628$$
$$\gamma = 1{,}647$$

Die Kristalle gehören dem rhombischen Kristallsystem an und haben einen Schmelzpunkt von 254°. Wir nennen diese Kristallart die rhombisch-metastabile Modifikation des α-Follikelhormons.

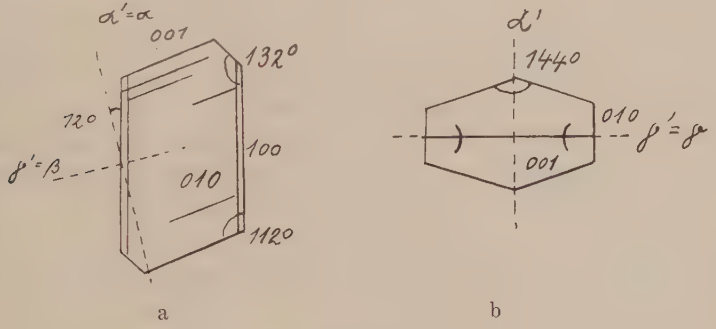


Fig. 2.
Monoklin-metastabile Modifikation.

2. Die zweite Gruppe von Kristallen besteht aus rhomboidischen Blättchen, die durch Abstumpfung der spitzen Ecken häufig sechseckigen Umriß annehmen. Diese Kristalle haben eine schiefe Auslöschung von 12° und sind auf der Längsfläche 010 liegende monokline Tafeln (Fig. 2 a). Die Achsenebene verläuft senkrecht zur

Symmetrieebene, die Schwingungsrichtung γ fällt mit der kristallographischen b-Achse zusammen. Sehr selten findet man sechseckige Kristalle mit gerader Auslöschung, die auf 001 liegen und die spitze Bisektrix zeigen (Fig. 2 b). Da die Kristalle eine vollkommene Spaltbarkeit parallel 001 haben, erhält man beim Zertrümmern größerer Kristalle Spaltblättchen, die nahezu senkrecht zur I. Mittellinie orientiert sind. Auf diesen Blättchen konnte der Brechungsindex γ und der Achsenwinkel gemessen werden. Häufig sind Zwillinge nach 100. Der optische Charakter ist negativ.

Die Brechungsindizes sind:

$$\alpha = 1{,}520$$
$$\beta = 1{,}642$$
$$\gamma = 1{,}690$$

Der Achsenwinkel $2\,V = 60^{\circ}$. Diese Kristalle sind die monoklin-metastabile Modifikation und schmelzen bei 256°. Diese monoklinen Kristalle stimmen mit den von Slawson[3] als Theelin beschriebenen Kristallen überein.

3. Die dritte Gruppe umfaßt stengelige oder prismatische, stark lichtbrechende Kristalle, die sich in zwei Auflagerungen ausbilden. Die parallel der 100-Fläche liegenden Kristalle (Fig. 3 a) haben rechteckigen Umriß und steil abfallende Flächen gegen alle vier Randkanten. Die Form der Kristalle ist gegeben durch eine Flächenkombination, bestehend aus den Querflächen, dem Querprisma und dem aufrechten Prisma. Häufig liegen die Kristalle auf einer Fläche des aufrechten Prismas, selten auf 010 (Fig. 3 b), sie haben dann gestreckt sechseckigen Umriß und in der Mitte eine die spitzen Enden verbindende Kristallkante. Die Kristalle haben gerade Auslöschung und hohe Interferenzfarben bis weiß höherer Ordnung. Die Achsenebene liegt parallel 010, die c-Achse entspricht der II. Mittellinie.

Die Brechungsindizes sind:

$$\alpha = 1{,}512$$
$$\beta = 1{,}619$$
$$\gamma = 1{,}692$$

Der optische Charakter ist negativ und der Achsenwinkel $2\,V = 73^{\circ}$, Schmelzpunkt 259°.

[3] Ch. B. Slawson, Journ. biol. Chem, 7, 373 (1930).

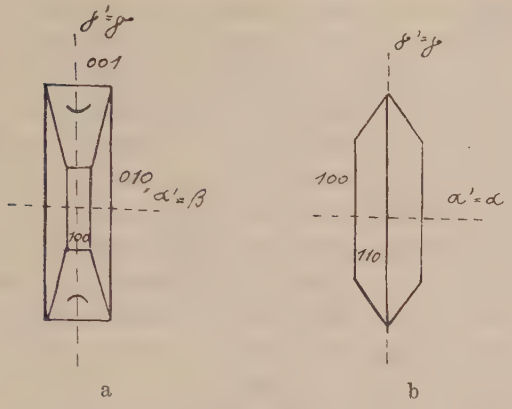


Fig. 3.
Rhombisch-stabile Modifikation.

Die eben beschriebenen Kristalle sind rhombisch und werden im folgenden als die rhombisch-stabile Modifikation des α-Follikelhormons bezeichnet.

Aus Lösungen gelang es uns nicht, die rhombisch-stabile Form zu erhalten. Aus einer konzentrierten Lösung von 20%igem Alkohol erhält man, übereinstimmend mit den Literaturangaben, die monokline Modifikation in Form der rhomboidischen Blättchen, aus 80%igem Alkohol vorwiegend die rhombisch-metastabile Form in kurzen Prismen oder dünnen sechseckigen Tafeln. Nur vereinzelt finden sich schief auslöschende Kristalle der monoklinen Modifikation. Lösungen von α-Follikelhormon in Methylalkohol liefern beim Verdunsten nur Kristalle der rhombisch-metastabilen Modifikation.

Die Mikrosublimation wurde in der Regel bei 11 mm Hg-Druck und einem Sublimationsabstand von zirka 3 mm durchgeführt. Das Ausgangsmaterial wurde in kleine Glasschälchen von zirka 15 mm Durchmesser und 3 mm Höhe eingebracht, die mit einem Deckglas zum Auffangen des Mikrosublimats bedeckt wurden. Wir bedienten uns dabei des von Fischer und Stauder[4] beschriebenen elektrisch geheizten Mikrosublimationsapparates.

Aus dem Standardpräparat und den weiter unten angeführten Reinsubstanzen der Handelspräparate lassen sich alle drei Modi-

[4] R. Fischer u. Fr. Stauder, Mikrochemie **VIII**, 330 (1930).

fikationen gewinnen. Durch Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen kann man bis zu einem gewissen Grade die Ausbildung einer bestimmten Modifikation begünstigen. Vorwiegend rhombisch-metastabile Kristalle in schöner Ausbildung entstehen, wenn man das Schälchen bis 110° anheizt, dann erst ein Deckglas auflegt und nun die Temperatur langsam erhöht, so daß innerhalb 2 bis 3 Stunden 140° erreicht werden. Die rhombisch-stabilen Kristalle, welche die am leichtesten erhältliche Modifikation darstellen, entstehen bei Sublimationstemperaturen über 130°. In diesen Sublimaten finden sich meist auch einige Kristalle der monoklin-metastabilen Form. Diese monoklin-metastabilen Kristalle erhält man am sichersten durch vorangehendes Impfen der als Vorlage dienenden Deckgläser mit Kristallen derselben Modifikation, die man sich, wie oben angegeben, aus 20%igem Alkohol herstellt. Zu diesem Zwecke wurden einige derartige Kristalle auf das Deckglas gestreut, mit Filtrierpapier verrieben und weggewischt, bis das Deckglas wieder blank erscheint.

Bei der Schmelzpunktbestimmung der Sublimate unter dem Mikroskop, wobei man das Deckglas mit den daran haftenden Kristallen nach unten auf den Objektträger auflegt (Kofler[5]), zeigt jede der drei Modifikationen einen scharfen Schmelzpunkt[6]. Die rhombisch-metastabilen Kristalle schmelzen bei 254°, die monoklin-metastabilen bei 256° und die rhombisch-stabilen bei 259°. Aber nicht jeden Kristall der beiden metastabilen Formen kann man bei der entsprechenden Temperatur zum Schmelzen bringen, da sich die Kristalle vor Erreichen des ihnen zukommenden Schmelzpunktes entweder verflüchtigen oder in eine Modifikation mit höherem Schmelzpunkt umwandeln können. Die rhombisch-metastabilen Kristalle neigen am leichtesten zur Umwandlung, die meist zur Entstehung der rhombisch-stabilen Form führt. Aber auch die Umwandlung in die nur wenig höher schmelzende

[5] L. Kofler, Arch. Pharmaz. / Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., **270**, 293 (1932).

[6] Die Mikroschmelzpunktbestimmung wurde im Institut bis vor kurzem ausschließlich auf dem von L. Kofler und H. Hilbck angegebenen Mikroschmelzpunktapparat mit thermoelektrischer Messung durchgeführt. In letzter Zeit wurde mit gutem Erfolg ein nach den Angaben L. Kofler's von Herrn Schennach, Mechaniker am physiologischen Universitätsinstitut, Innsbruck, verfertigter Mikroschmelzpunktapparat mit Thermometermessung verwendet, dessen Herstellung durch den Wegfall des Millivoltmeters viel billiger kommt.

monoklin-metastabile Form konnte wiederholt beobachtet werden, wenn außer den rhombisch-metastabilen auch monokline Kristalle vorhanden waren. Verhältnismäßig beständig ist die monoklin-metastabile Modifikation, deren Umwandlung in die stabile Modifikation nur bei Berührung mit stabilen Kristallen eintritt. Diese Vorgänge stellen sich unter dem Mikroskop während des Arbeitens meist so dar, daß die in den Sublimaten vorhandenen monoklinen oder stabilen Kristalle wachsen, während sich die rhombisch-metastabilen Kristalle verkleinern. Erreicht ein derartig wachsender stabiler Kristall eine der beiden metastabilen Formen, so findet von dem Berührungspunkte ausgehend eine rasch fortschreitende Umwandlung des ursprünglichen Kristalles statt. Häufig zeigt sich die Umwandlung als schlagartige Apposition der Masse des metastabilen Kristalles an den stabilen, so daß dem stabilen Kristall an der entsprechenden Stelle ein vollkommen gleichgerichteter Kristall aufsitzt.

Zum Beweis der chemischen Einheitlichkeit der drei Kristallformen gehört auch die Rückverwandlung der rhombisch-stabilen und der monoklin-metastabilen Modifikation in die rhombisch-metastabile. Dies läßt sich durch entsprechend geleitete Mikrosublimation mit Impfung bewerkstelligen. Demnach ist es also möglich, aus jeder der drei Modifikationen die beiden anderen Kristallformen zu gewinnen.

Außer dem internationalen Standardpräparat standen noch kleine Mengen von kristallisiertem Perlatan der chemischen Fabrik C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim, von kristallisiertem Follikelhormon der chemischen Fabrik Sanabo-Chinoin, Wien, und von Reinsubstanz des Follikulin-Menformon der chemischen Fabrik Degewop, Berlin, zur Verfügung, die uns die Firmen in dankenswerter Weise überlassen hatten. Alle diese Präparate lieferten bei der Mikrosublimation und bei der Kristallisation aus Lösungen die gleichen Kristalle wie das internationale Standardpräparat.

Im internationalen Standardpräparat wurde nur die rhombisch-metastabile Modifikation in Form von dicken Kristalltrümmern gefunden. Das Menformon und das Perlatan enthalten die rhombisch-metastabile und die rhombisch-monokline Modifikation, das Perlatan von der letzteren allerdings nur kleine Mengen. Das Präparat der

Sanabo-Chinoin besteht ausschließlich aus monoklin-metastabilen Kristallen.

Entsprechend dem Vorhandensein verschiedener Modifikationen zeigen die Originalsubstanzen auch bei der Mikroschmelzpunktbestimmung Unterschiede. Die rhombisch-metastabile Modifikation des Menformons geht dabei durch Sublimation teils in die schon vorhandene monokline, teils in die rhombisch-stabile Modifikation über, so daß man hier ein Schmelzen bei 254°, bei 256° und bei 259° beobachten kann. Das Präparat der Sanabo-Chinoin, in dem lediglich monokline Kristalle gefunden wurden, schmilzt bei 256°. Ein höherer Schmelzpunkt konnte bei dieser Substanz niemals wahrgenommen werden. Beim Standardpräparat kann man Schmelzpunkte von 254° und von 259° sehen, weil sich ein Teil der rhombisch-metastabilen Kristalle durch Sublimation in die stabile Modifikation umwandelt. Wieder anders verhält es sich mit dem Perlatan, das, wie schon oben erwähnt, größtenteils aus der rhombisch-metastabilen Modifikation in Form dünner sechsseitiger Blättchen besteht, die sehr leicht sublimieren und dabei in die stabile Modifikation übergehen, so daß fast nur Schmelzpunkte von 259° beobachtet werden. Ähnliche Umwandlungsvorgänge spielen sich offenbar auch bei der üblichen Schmelzpunktbestimmung im Kapillarröhrchen ab. Darauf ist es zurückzuführen, daß die Firma Boehringer für ihr Perlatan einen Schmelzpunkt von 259° bis 260° angibt. Auch Girard, Sandulesco, Fridenson und Rutgers[7] sahen die von ihnen gefundene rhombisch-metastabile Form, die sie aus reinem Methylalkohol herstellten, bei 259° bis 260° schmelzen, obwohl diese Modifikation selbst in Wirklichkeit einen Schmelzpunkt von 254° hat. Girard und seine Mitarbeiter sehen ebenso wie die Firma Boehringer im Kapillarröhrchen nicht die in ihren Präparaten ursprünglich vorliegenden rhombisch-metastabilen Kristalle, sondern die beim Erhitzen unvermeidlich daraus entstehenden stabilen Kristalle schmelzen.

Aus unseren Beobachtungen ergibt sich, daß auch bei der üblichen Makrobestimmung das Auftreten der Modifikationen zu verschiedenen Schmelzpunkten des α-Follikelhormons führen kann. Man

[7] A. Girard, G. Sandulesco, A. Fridenson, Jr. J. J. Rutgers, Compt. rend. Acad. Sciences, **194**, 909 (1932).

darf daher aus Verschiedenheiten im Schmelzpunkt nicht ohne weiteres Schlüsse auf den Reinheitsgrad des α-Follikelhormons ziehen, wie dies in der Literatur wiederholt geschehen ist. So ist z. B. die Reinsubstanz des Perlatans und die Substanz der französischen Autoren trotz ihres Makroschmelzpunktes von 259° bis 260° vermutlich nicht reiner als die Präparate von BUTENANDT und Mitarbeitern[8] mit Makroschmelzpunkten zwischen 254° und 257° (unkorr.).

Die rhombisch-stabile Modifikation ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Die von GIRARD und Mitarbeitern[2] als orthorhombisch bezeichnete Modifikation stimmt mit unserer rhombisch-metastabilen Modifikation kristalloptisch überein. Nur die Angaben für die Brechungsexponenten

$$\alpha = 1.701$$
$$\beta = 1{,}615$$
$$\gamma = 1{,}520$$

und die Angabe des scheinbaren Achsenwinkels $2E = 120°$ sind für die von den genannten Autoren beschriebenen sechsseitigen Blättchen unrichtig. Die Doppelbrechung dieser Kristalle ist wesentlich kleiner, als aus obigen Zahlen für die Indizes hervorgeht. Hingegen ist die Doppelbrechung der rhombisch-stabilen Modifikation $\gamma - \alpha = 0{,}180$ gleich groß wie die aus obigen Zahlen errechnete $\gamma - \alpha = 0{,}181$. Wenn sich auch die von uns gefundenen Werte für die Brechungsindizes der stabilen Modifikation nicht unwesentlich von den obigen unterscheiden, so ist doch wegen des Grades der Doppelbrechung anzunehmen, daß für die Bestimmung der Brechungsindizes von den französischen Autoren die rhombisch-stabile, nicht erkannte Modifikation verwendet wurde. Da GIRARD und Mitarbeiter mit Sublimaten gearbeitet haben, ist das Auftreten der stabilen Modifikation außer Zweifel. Die Angabe eines Schmelzpunktes von 259° bis 260° bestätigt unsere Annahme. Berechnet man aus obigen von GIRARD und Mitarbeitern angegebenen Werten mit der MALLARD'schen Formel $\sin V = \frac{\gamma}{\beta}\sqrt{\frac{\beta^2 - \alpha^2}{\gamma^2 - \alpha^2}}$, so erhält man für $2V = 82°$, was mit unserem am Drehtisch von FEDOROW ge-

[8] A. BUTENANDT und U. WESTPHAL, Ztschr. physiol. Chem., **223**, 147 (1934), und die früheren Mitteilungen BUTENANDT's.

fundenen Werte $2V = 73°$ und dem aus unseren Brechungsindizes errechneten Wert $2V = 72°$ nicht übereinstimmt. Ferner ergibt die Berechnung des wahren Winkels der Achsen aus den Angaben von Girard und Mitarbeitern über den scheinbaren Achsenwinkel $2E = 120°$ nach der Formel $V = \frac{1}{3} \sin E$ für $2V = 65°$, was mit den eigenen Ergebnissen der französischen Autoren im Widerspruch steht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß von den Autoren der Achsenwinkel an den monoklin-metastabilen Kristallen gemessen wurde, da sich der Wert $2V = 65°$ mit dem von uns bei der monoklinen Modifikation gefundenen Wert $2V = 60°$ immerhin vergleichen läßt. Die angeführten Widersprüche in den Untersuchungsergebnissen der französischen Autoren lassen sich leicht erklären, wenn man annimmt, daß sie ihre Bestimmungen an verschiedenen, von ihnen nicht erkannten Modifikationen vorgenommen haben.

Wie bereits erwähnt, ist die von uns beschriebene monoklin-metastabile Modifikation des α-Follikelhormons mit dem im Jahre 1930 von Slawson[3] beschriebenen Theelin vollkommen identisch. Die von Slawson gemachten Messungen konnten von uns bis auf eine ganz kleine Differenz des Brechungsexponenten γ vollauf bestätigt werden. Nur die Angabe Slawsons $2V = 50$ bis $55°$ muß auf $2V = 60°$ korrigiert werden, da dieser Wert, abgesehen von unserer Feststellung am Drehtisch von Fedorow, sich auch bei der Berechnung nach Mallard aus den Berechnungsindizes von Slawson ergibt.

Zusammenfassung.

Durch kristalloptische Untersuchungen und Schmelzpunktbestimmungen unter dem Mikroskop wurden drei Modifikationen des α-Follikelhormons festgestellt:

1. Eine rhombisch-metastabile Modifikation mit geringer Doppelbrechung und einem Schmelzpunkt von 251°, optisch negativ, $2V = 73°$,

2. eine monoklin-metastabile, stark doppelbrechende Modifikation mit einem Schmelzpunkt von 256°, optisch negativ, $2V = 60°$; diese Kristalle sind mit dem von Slawson untersuchten Theelin identisch,

3. eine rhombisch-stabile Modifikation mit noch stärkerer Doppelbrechung und einem Schmelzpunkt von 259°, optisch negativ, $2V = 73°$.

Die drei Kristallformen lassen sich durch Sublimation und zum Teil auch durch Umkristallisieren aus Lösungen ineinander überführen.

Durch die beigegebenen Mikrophotographien werden die verschiedenen Schmelzpunkte und die Umwandlungsvorgänge der niedrig schmelzenden Kristalle in die höher schmelzenden veranschaulicht und eindeutig belegt.

ERKLÄRUNG DER MIKROPHOTOGRAPHIEN.

TAFEL I.

Vergrößerung der Fig. 1 bis 3, 33fach, Fig. 4 bis 6, 65fach, Fig. 7, 180fach.

Fig. 1: Links oben ein schwarzer rechteckiger Kristall. Etwas links von der Mitte ein schrägliegender, gestreckt sechseckiger monoklin-metastabiler Kristall. Darunter ein nicht entwirrbares Aggregat. Alle übrigen Kristalle sind rhombisch-metastabil.

Fig. 2: Bei 254° schmelzen die rhombisch-metastabilen Kristalle, am rechten Rand hat sich ein monokliner Kristall entwickelt.

Fig. 3: Bei 256° schmelzen auch die monoklinen Kristalle, nur der stabile Kristall links oben bleibt erhalten. Die zahlreichen kleinen, zwischen den Schmelztropfen liegenden Tröpfchen sind durch Kondensation von Dämpfen entstanden. Dasselbe gilt auch für mehrere andere Figuren, insbesondere für Fig. 6.

Fig. 4: Links oben ein großer rechteckiger Kristall in Berührung mit einem rhombisch-metastabilen. Die übrigen Kristalle sind rhombisch-metastabil.

Fig. 5: Der stabile Kristall hat sich durch die Sublimationsdämpfe der übrigen Kristalle stark vergrößert und den anliegenden metastabilen Kristall in den stabilen mit gleicher Orientierung umgewandelt. Die übrigen metastabilen Kristalle sind im Schmelzen begriffen.

Fig. 6: Der stabile Kristall hat sich noch mehr vergrößert und befindet sich unmittelbar vor dem Schmelzen.

Fig. 7 stellt die drei Modifikationen dar, und zwar sind die beiden fast regelmäßigen sechseckigen die rhombisch-metastabile, die schiefwinkelige Tafel die monokline Modifikation, die beiden stengeligen Kristalle rechts die rhombisch-stabile Modifikation.

TAFEL II.

Vergrößerung der Fig. 8 bis 13, 65fach, Fig. 14, 180fach.

Fig. 8: Hier sind nur die beiden miteinander in Berührung stehenden Kristalle rechts von der Bildmitte von Interesse. Der obere ist ein monokliner, der untere ein rhombisch-stabiler Kristall.

Fig. 9: Durch die Berührung mit dem stabilen hat sich der metastabil-monokline Kristall in einen gleichgerichteten stabilen umgewandelt und schmilzt daher bei 256° nicht.

Fig. 10: Bei 259° beginnen alle Kristalle zu schmelzen.

Fig. 11: In dem Präparat sind außer einem rechteckigen rhombisch-stabilen Kristall rechts oben und einem teilweise sichtbaren an der rechten unteren Ecke nur rhombisch-metastabile Kristalle enthalten.

Fig. 12: Ein großer Teil der rhombisch-metastabilen Kristalle hat sich in die stabile Modifikation umgewandelt und nur drei rundliche metastabile Kristalle sind unverändert geblieben. Die neuaufgetretenen stabilen Kristalle sind durch Sublimation entstanden.

Fig. 13: Rechts unten zwei Schmelztropfen der rhombisch-metastabilen Kristalle. Der Schmelztropfen des rhombisch-metastabilen Kristalls links oben hat sich an den benachbarten stabilen Kristall angelagert.

Fig. 14 wurde ebenso wie Fig. 7 durch Sublimation ohne Vakuum erhalten. Bei Fig. 14 haben sich die rhombisch-stabilen Kristalle in langen Stengeln ausgebildet. Auf der linken Hälfte des Bildes eine große monokline Tafel

A. Kofler und **A. Hauschild,**
Über die Polymorphie des α-Follikelhormons.

Fig. 1. 200°. — Fig. 2. 254°. — Fig. 3. 256°. — Fig. 4. 200°. — Fig. 5. 254°. — Fig. 6. 258°. — Fig. 7. Die drei Modifikationen.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

A. Kofler und A. Hauschild,
Über die Polymorphie des α-Follikelhormons.

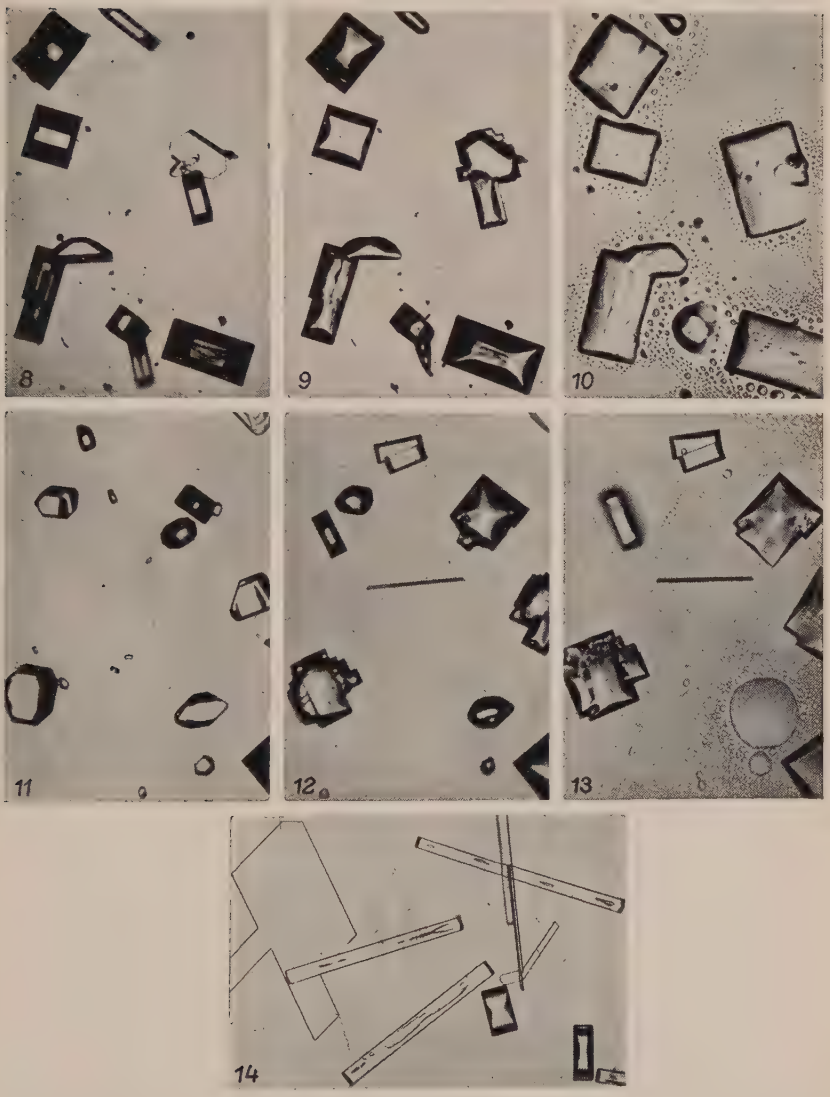


Fig. 8. 200°. — Fig. 9. 256°. — Fig. 10. 259°. — Fig. 11. 200°. — Fig. 12. 253°. — Fig. 13. 257°. — Fig. 14. Monoklin-metastabile und rhombisch-stabile Kristalle.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Zum mikrochemischen Nachweis des Cumarins[1].

Von

A. Kofler und J. Geyr.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 12. März 1934.)

Das Cumarin war eine der ersten Substanzen, bei denen Nestler[2] zum Nachweis in Pflanzen und Drogen die Mikrosublimation herangezogen hat. Er gibt eine genaue Beschreibung der Arbeitsweise zur Gewinnung der Cumarinsublimate. Zur Identifizierung benützt er den Geruch der Mikrosublimate, das Aussehen der Kristalle und die Löslichkeitsverhältnisse. Senft[3] wies darauf hin, daß der Nachweis damit allein nicht genügend eindeutig sei, und empfahl zur Sicherstellung der Reaktion Zusatz von Chlorzinkjod oder Jodtinktur, womit das Cumarin ein Additionsprodukt bildet. Auch Tunmann[4] hält die Kristallform der Cumarinsublimate für wenig beweisend, weil man ähnliche Kristalle auch aus vielen Blüten gewinnt, die kein Cumarin führen. Er verwendet zur Indentifizierung wässerige Jodjodkaliumlösung und beschreibt und zeichnet die damit erhaltenen Kristalle des Jodadditionsproduktes. Wagenaar[5], der vor kurzem mehrere Kristallfällungen des Cumarins,

[1] Das bei dieser Arbeit benützte Polarisationsmikroskop samt Universaldrehtisch wurde uns über Vermittlung der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft als Leihgabe zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle den besten Dank aussprechen.

[2] A. Nestler, Ber. Disch. botan. Ges., **19**, 354 (1901).

[3] E. Senft, Pharmaz. Praxis, **3**, Heft 3, 1904.

[4] O. Tunmann-Rosenthaler, Pflanzenmikrochemie, S. 322 (1931).

[5] M. Wagenaar, Mikrochemie, **XIII**, 141 (1933).

unter anderem auch die zuerst von VAN ZIJP[6] angegebene Reaktion mit Merkurichlorid, beschrieb, bezeichnet die Kristallbildung mit Jodlösung unbedingt als den schönsten Identitätsnachweis des Cumarins.

Nach unseren Erfahrungen ist jedoch die Reaktion mit Jodlösung zum sicheren Nachweis des Cumarins nicht immer ausreichend, denn die Fällungen bestehen aus wenig charakteristischen Büscheln von bräunlichvioletten Nadeln oder sehr langen, zarten, hin- und hergebogenen Fäden, so daß eine Unterscheidung von den Jodadditionsverbindungen mancher anderer Substanzen nicht gewährleistet ist.

Daß der bisher übliche mikrochemische Nachweis von Cumarin in Pflanzen und Drogen nicht genügend zuverlässig ist, ersahen wir bei der Untersuchung der *Herba Herniariae*, die in den Lehrbüchern der Pflanzenmikrochemie (MOLISCH[7], TUNMANN-ROSENTHALER[4]) unter den cumarinhaltigen Pflanzen aufgezählt wird, vermutlich deshalb, weil man aus der Droge ein cumarinähnlich riechendes kristallinisches Sublimat erhält, das mit Jodlösung ebensolche Fällungen gibt wie das Cumarin. In Wirklichkeit bestehen nach unseren Untersuchungen die Mikrosublimate von Herniaria nicht aus Cumarin, sondern aus Methylumbelliferon.

Eine bessere als die bisher übliche Identifizierung der Cumarinkristalle in den Mikrosublimaten ermöglicht die Mikroschmelzpunktbestimmung (KOFLER[8]). Eine Makrobestimmung des Schmelzpunktes im Kapillarröhrchen kommt hier, wie bei den meisten anderen Mikrosublimaten aus Drogen, wegen der zu geringen Substanzmenge und wegen der zwischen den Kristallen liegenden Verunreinigungen nicht in Betracht. Die Mikroschmelzpunktbestimmung wurde im Institute bis vor kurzem ausschließlich mit dem von L. KOFLER und H. HILBCK[9] angegebenen Mikroschmelzpunktapparat mit thermoelektrischer Messung durchgeführt. In letzter Zeit wurde mit gutem Erfolg ein nach den Angaben L. KOFLERS von Herrn SCHENNACH, Mechaniker am Physiologischen Universitätsinstitut Innsbruck, verfertigter Mikroschmelzpunktapparat mit

[6] C. v. ZIJP, Pharmac. Weekbl., **64**, 841 (1927).

[7] H. MOLISCH, Mikrochemie d. Pflanze, III. Aufl., S. 156 (1923).

[8] L. KOFLER, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., **270**, 293 (1932).

[9] L. KOFLER u. H. HILBCK, Mikrochemie, **IX**, 38 (1931).

Thermometermessung verwendet, dessen Herstellung durch den Wegfall des Millivoltmeters viel billiger kommt.

Der Schmelzpunkt des Cumarins wird in der Literatur mit 67° angegeben. Bei der Schmelzpunktbestimmung unter dem Mikroskop beobachteten wir teils Kristalle, die bei 67°, teils solche, die bei 64° schmolzen. Auf Grund genauer Beobachtungen der Schmelz- und Umwandlungsvorgänge und anschließender kristalloptischer Untersuchungen ergab sich das Vorhandensein von zwei im monotropen Verhältnis stehenden Modifikationen des Cumarins. Beide Kristallformen können sowohl durch Mikrosublimation als auch aus wässerigen oder alkoholischen Lösungen gewonnen werden. Die Mikrosublimation bei ungefähr 55°, geringem Sublimationsabstand und Atmosphärendruck liefert vorwiegend die höher schmelzende Form; im Vakuum und bei größerem Abstand entstehen mehr niedrig schmelzende Kristalle. Oft bilden sich bei der Mikrosublimation zuerst Tröpfchen, die dann von selbst oder nach dem Kratzen mit einer Nadel zu Kristallskeletten der stabilen oder der metastabilen Form erstarren. Um Kristalle aus Lösungen zu gewinnen, wurde ein Tropfen einer konzentrierten Lösung auf den Objektträger gebracht und nach dem Sichtbarwerden der ersten Kriställchen mit einem Deckglas bedeckt. Bei Verwendung von heißen, wässerigen Lösungen überwiegt dabei die niedrig schmelzende Form.

Die bei 67° schmelzende stabile Modifikation des Cumarins tritt in kurzen prismatischen Kristallen, seltener in Stengeln auf. Diese Form ist rhombisch-hemimorph und stimmt mit den bei GROTH[10] beschriebenen Kristallen des Cumarins überein. Unter Beibehaltung der Aufstellung GROTHs — b-Achse polar und Achsenebene 001 — entsprechen die zwei auftretenden Lagen den Flächen 001 und 100. Die auf 100 liegenden Kriställchen sind rechteckig, zeigen gerade Auslöschung und im Konoskop den Austritt der spitzen Bisektrix; der optische Charakter ist positiv und $2V = 80°$. Dispersion der Achsen $\varrho > v$. Die auf 001 liegenden Kristalle sind fünfeckig, was durch die einseitige Ausbildung des aufrechten Prismas zustande kommt. Die Auslöschung ist auch hier gerade.

[10] P. GROTH, Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie, S. 166 (1921).

Die konoskopischen Beobachtungen stimmen mit den Angaben von GROTH nicht überein. GROTH gibt beim Cumarin einen kleinen Achsenwinkel und für die 1. Mittellinie die Achse b an, während

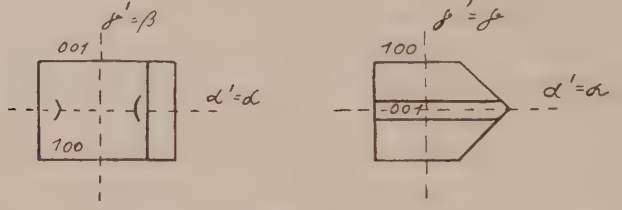


Fig. 1.
Rhombische, stabile Modifikation.

die 1. Mittellinie der Achse a entspricht und der Achsenwinkel groß ist.

Die bei 64° schmelzende metastabile Form des Cumarins bildet aus Lösungen lange Nadeln oder Bänder, in den Sublimaten dünne rhomboidische Blättchen mit einem Kantenwinkel von 59°, niederen Interferenzfarben 1. und 2. Ordnung und gerader Auslöschung nach der kurzen Kante; diese Schwingungsrichtung entspricht γ. Im Konoskop erhält man ein bisymmetrisches Bild mit den fallenden Farben senkrecht zu γ. Beim Drehen dieser Kristalle in Sirup um die kurze Kante, also um die gerade auslöschende Richtung γ, findet man senkrecht zu dieser Richtung die Mittellinie a mit einem kleinen Achsenwinkel. In den Sublimaten erhält man niemals eine andere Auflagerung der Kristalle als die eben beschriebene.

Aus heißen, wässerigen Lösungen kristallisiert das Cumarin in langen, dünnen, oft gebogenen und konisch zulaufenden Bändern, daneben vereinzelte rechteckige Blättchen. Je mehr die Lösung abgekühlt wird, desto mehr nehmen die rechteckigen Blättchen, die die stabile Modifikation darstellen, zu. Die metastabilen Nadeln haben zweierlei Auflagerungen, eine Gruppe mit schiefer Auslöschung von 31° und eine zweite Gruppe mit gerader Auslöschung. Die schief auslöschenden Nadeln zeigen niedere Interferenzfarben 1. und 2. Ordnung und entsprechen in ihrer Lage den rhomboidischen Blättchen des Sublimats, und zwar so, daß die Nadelrichtung der längeren Kante des Rhomboides entspricht, während die kurze

Kante durch konvergierende Kanten verlorengeht. Die gerade auslöschenden Nadeln haben hohe Interferenzfarben bis weiß höherer Ordnung, Schwingungsrichtung α' in der Längsrichtung, und zeigen konoskopisch ein monosymmetrisches Bild, da es sich um einen

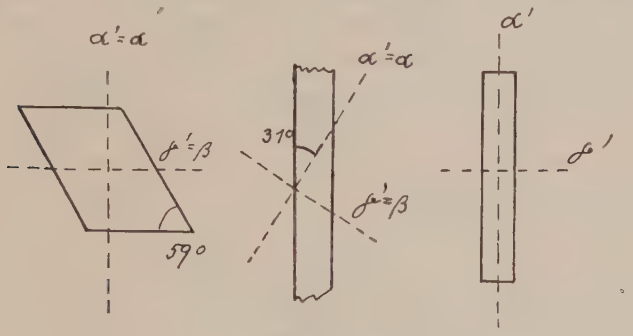


Fig. 2.
Monokline, metastabile Modifikation.

schiefen Schnitt zur spitzen Bisektrix handelt. Zerbricht man diese Kristallbänder und dreht sie in einer viskosen Flüssigkeit (Kartoffelsirup), so findet man auch hier in der Richtung a den Austritt der spitzen Bisektrix mit dem kleinen Achsenwinkel. Der optische Charakter ist negativ. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß die Angaben bei GROTH bezüglich des kleinen Achsenwinkels von Beobachtungen an metastabilen Cumarinkristallen stammen.

Nach obigen Beobachtungen handelt es sich bei der metastabilen Form um monokline Kristalle.

Die metastabile Form ist nicht sehr beständig, bei Berührung mit der stabilen Form wandelt sie sich bald in die stabile um. Sie ist viel flüchtiger als die stabile Modifikation. Läßt man die aus heißer wässeriger Lösung entstandenen langen Kristallnadeln einige Stunden in der Lösung stehen, so erkennt man bei der mikroskopischen Untersuchung, daß alle Nadeln in Aggregate der stabilen Form übergegangen sind, wobei jetzt die Nadeln aus treppenartig übereinandergelagerten, rechteckigen Blättchen bestehen, und zwar so, daß anscheinend die Hauptrichtung der rechteckigen Blättchen mit der der Kristallnadeln einen Winkel von zirka 35° bildet. Auch die mechanische Zertrümmerung der Nadeln begünstigt die Umwandlung.

Die kristalloptischen Untersuchungen wurden durchgeführt, um die beiden von uns beobachteten Modifikationen des Cumarins genauer zu charakterisieren. Für die Identifizierung der Kristalle in Mikrosublimaten beim praktischen Nachweis des Cumarins sind kristalloptische Bestimmungen überflüssig und die Mikroschmelzpunktbestimmung vollkommen ausreichend. Man muß dabei aber wissen, daß zwei verschieden schmelzende Kristallformen des Cumarins auftreten können. Wenn man diese Tatsache kennt, bedeutet sie keine Komplikation der Identifizierung durch den Mikroschmelzpunkt, sondern erhöht vielmehr die Sicherheit und Eindeutigkeit des Cumarinnachweises.

In den unmittelbar aus den Drogen gewonnenen Mikrosublimaten können beide Modifikationen des Cumarins vorhanden sein; je nach den Versuchsbedingungen überwiegt oft mehr die eine oder die andere Form. NESTLER[2] sublimierte zwischen Uhrgläsern oder in Petrischalen und verwendete häufig frische Pflanzenteile. Dabei schlagen sich an der Vorlage Tropfen nieder und beim Verdunsten des Wassers kristallisiert das Cumarin aus. Dementsprechend wäre es allerdings richtiger, nicht von Sublimation, sondern von Destillation zu sprechen. Nach unseren Erfahrungen erhält man oft bei Drogen schönere Kristalle, wenn man das Ausgangsmaterial vor der Sublimation befeuchtet. Aus den auf der Vorlage sich kondensierenden Wassertropfen kristallisiert das Cumarin bei raschem Verdunsten in der Wärme vorwiegend in der metastabilen, beim langsamen Verdunsten, insbesondere von größeren Tropfen, bei Zimmertemperatur in der stabilen Form aus. Die Blätter von *Prunus avium* mußten wir vor der Sublimation einer Ammoniakbehandlung nach den Angaben von v. LINGELSHEIM[11] unterwerfen. Auch manche andere Drogen lieferten nach vorhergehender Ammoniakeinwirkung reichlichere Sublimate. Für die Sublimation oder Destillation des Cumarins aus Drogen oder frischen Pflanzen steigt man mit der Temperatur etwas höher als beim Cumarin in Substanz, am besten auf etwa 75°.

Die Mikroschmelzpunktbestimmungen kann man oft schon mit den unmittelbar aus der Pflanze gewonnenen Kristallen durchführen. In manchen Fällen ist es aber vorteilhafter, die Kristalle zur bes-

[11] A. v. LINGELSHEIM, Festschrift f. Alexander Tschirch 1926, S. 149.

seren Ausbildung und weiteren Reinigung bei niedrigem Abstand und etwa 55° auf ein Deckglas umzusublimieren.

Wir untersuchten folgende Pflanzen und Drogen: Tonkabohnen (von *Dipteryx odorata*), Blätter von *Ageratum mexicanum*, Rinde von *Prunus Mahaleb*, das Kraut von *Asperula odorata* und *Melilotus officinalis* und frische Blätter von *Prunus avium*. In allen Fällen ließen sich die erhaltenen Kristalle durch die Mikroschmelzpunktbestimmung als Cumarin identifizieren.

Zusammenfassung.

Die Mikroschmelzpunktbestimmung ermöglicht eine sichere Identifizierung des Cumarins in den Mikrosublimaten aus pflanzlichen Drogen.

Die Mikrosublimate aus *Herba Herniariae* bestehen entgegen den Angaben der Literatur nicht aus Cumarin, sondern aus Methylumbelliferon, obwohl sie die bisher für Cumarin als charakteristisch bezeichnete Jodadditionsverbindung liefern.

Bei der Mikroschmelzpunktbestimmung wurden zwei verschiedene Schmelzpunkte des Cumarins festgestellt, die, wie auch durch kristalloptische Untersuchungen erwiesen wurde, zwei Modifikationen des Cumarins entsprechen.

Die stabile Modifikation ist rhombisch-hemimorph, hat positiven Charakter mit einem Achsenwinkel $2\,V = 80°$ und schmilzt unter dem Mikroskop bei 67°. Die metastabile Form ist monoklin, hat negativen optischen Charakter, einen kleinen Achsenwinkel und einen Mikroschmelzpunkt von 64°.

Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe der Mikroschmelzpunktbestimmung.

II. Mitteilung.

Von

R. Fischer und A. Moor.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 12. März 1934.)

In einer früheren Mitteilung berichtete der eine von uns (Fischer[1]) über den mikrochemischen Nachweis von Aldehyden und Ketonen unter Verwendung der Mikroschmelzpunktbestimmung. Man verfährt hierbei in folgender Weise: Der das zu untersuchende Material enthaltende Mikrobecher (Griebel und Weiss[2]) wird mit einem Deckglas oder einem Objektträger bedeckt, der auf seiner Unterseite einen Reagenztropfen trägt. Durch gelindes Erwärmen des Mikrobechers verflüchtigt sich der Aldehyd oder das Keton und reagiert dann mit dem Reagens in Tropfen, wobei sich Kristalle bilden. Diese werden zwischen Objektträger und Deckglas gewaschen und nach kurzem Trocknen der Mikroschmelzpunkt bestimmt. Auf diese Weise werden die Kristalle identifiziert. Die ganze Manipulation dauert etwa eine halbe Stunde. Über die Bestimmung des Mikroschmelzpunktes siehe Kofler[3]. Eine Identifizierung der Kristalle ohne Bestimmung des Mikroschmelzpunktes bereitet Schwierigkeiten, da die Reaktionsprodukte der einzelnen Aldehyde und Ketone einander sehr ähnlich sehen und nur in seltenen Fällen aus ihrer Kristallform eine sichere Identifizierung zulassen. Die Mikrophotographien auf der beigegebenen Tafel zeigen

[1] R. Fischer, Mikrochemie, **XIII**, 123 (1933).

[2] G. Griebel u. F. Weiss, Mikrochemie, **V**, 146 (1927).

[3] L. Kofler, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., **270**, 293 (1932).

die große Ähnlichkeit und schwere Unterscheidbarkeit der Kristallfällungen.

Als Reagenzien wurden in der ersten Mitteilung Semicarbazid, p-Nitrophenylhydrazin, o- und p-Nitrobenzhydrazid verwendet. Um die Sicherheit des Nachweises der Aldehyde und Ketone zu erhöhen, wurden in vorliegender Arbeit noch einige andere Reagenzien herangezogen, und zwar o- und m-Nitrophenylhydrazin, m-Nitrobenzhydrazid, Semioxamazon und Thiosemicarbazid. Ebenso fanden noch andere Aldehyde und Ketone Berücksichtigung, wie Propionaldehyd, Isovaleraldehyd, Methylbutylketon, Chloracetophenon und Aethylisopropylketon.

Bevor wir uns mit den Aldehyden und Ketonen selbst beschäftigen, sei einiges über die zur Verwendung kommenden Reagenzien erwähnt, was nämlich ihre Brauchbarkeit, Empfindlichkeit und die Art der Anwendung betrifft. Die Nitrophenylhydrazine sind im allgemeinen den Aldehyden gegenüber als recht empfindliche Reagenzien zu bezeichnen. Die Verbindungen mit den Aldehyden stellen in den meisten Fällen Nadeln von gelber bis rotbrauner Farbe dar und sind im Wasser meist schwer löslich. Die Nitrophenylhydrazine werden in gesättigter Lösung, und zwar meist in 15%iger, selten in 30%iger Essigsäure verwendet. Schwach alkoholische Lösungen der Reagenzien geben keine besseren Resultate. In Wasser allein löst sich vom Reagens offenbar zu wenig und man erhält, von einigen Ausnahmen abgesehen, auch schlecht ausgebildete Kristalle. Die Haltbarkeit der Lösungen ist gering. Man löst deshalb zweckmäßig die Substanzen in kleinen, mit Glasstöpseln versehenen Röhrchen und bewahrt die Lösung nicht länger als drei bis vier Tage auf. Korkstopfen verschlechtern die Haltbarkeit. Die Reaktionsfähigkeit der Lösung bleibt zwar noch lange bestehen, jedoch werden bei Verwendung älterer Lösungen die Schmelzpunkte unscharf und so die Reaktionen unzuverlässig.

Einige o- und m-Derivate schmelzen unter Zersetzung. Es ist hierbei der Schmelzpunkt abhängig von der Geschwindigkeit des Temperaturanstieges. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes solcher Produkte hilft man sich so, daß man rasch bis etwa 10° unterhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes erhitzt, sodann die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 4 bis 6° pro Minute steigert und zusieht, daß im Augenblick des Schmelzens die Tem-

peraturerhöhung nicht mehr als 2° pro Minute beträgt. Auf diese Weise werden reproduzierbare Schmelzpunkte erhalten. Von den Reagenzien selbst schmilzt das o-Nitrophenylhydrazin bei 90° und stellt rotbraune Nadeln dar, das m-Nitrophenylhydrazin bei 93° und stellt gelbe feinere Nadeln dar, das p-Nitrophenylhydrazin bei 157° und kristallisiert in braunen, flachen Platten.

Die Nitrobenzhydrazide reagieren auf Aldehyde und Ketone und sind durchschnittlich etwas weniger empfindlich als die Nitrophenylhydrazine. Man erhält hier Verbindungen von graugelber bis zitronengelber Farbe mit verschiedener Kristallform. Nadeln sind nicht so häufig. Die Schmelzpunkte der Derivate sind meist ziemlich scharf. Zum Versuch stellt man gesättigte Lösungen in 30% Essigsäure her. Bezüglich Aufbewahrung und Haltbarkeit gilt auch hier das bei den Nitrophenylhydrazinen Gesagte. Jedoch sind die Lösungen gegenüber Kork und längerer Aufbewahrung etwas weniger empfindlich. Die Schmelzpunkte der drei Nitrobenzhydrazide sind folgende: o-Verbindung 120°, m-Verbindung 152°, p-Verbindung 210°.

Das Semicarbazid (F = 96°) bewährte sich bei unseren Arbeiten in vielen Fällen als brauchbares Reagens auf Aldehyde und Ketone. Allerdings ist hier die Empfindlichkeit geringer als bei den Nitrophenylhydrazinen. Die Verbindungen liefern jedoch scharfe Schmelzpunkte, die sich gut zur Identifizierung eignen. Die erhaltenen Kristalle sind ungefärbt, meist grob prismatisch, zuweilen finden sich auch Nadeln. Semicarbazid verwendeten wir in Form folgender Lösung: Vom Reagens wurden 2 g mit 2 g Natriumacetat in 6 g Wasser gelöst. Eine zweite Lösung, die einfach in Wasser gesättigt hergestellt wurde, wies, sowohl was ihre Empfindlichkeit als auch die Ausbildung der Kristalle betrifft, keine wesentlichen Unterschiede auf. Ein Zusatz von Alkohol hatte keinen merkbaren Einfluß. Auch beim Semicarbazid ist die Haltbarkeit der Lösung begrenzt. Lösungen mit auftretenden Trübungen sind nicht mehr brauchbar.

Das Semioxamazid (F = 234°) stellt ein recht empfindliches Reagens auf Aldehyde dar. Verwendet wurden wässerige, gesättigte Lösungen oder solche in 30%iger Essigsäure. Die Reaktionsprodukte, die meist feine Nadeln und Drusen darstellen, sind in der Nähe des Schmelzpunktes außerordentlich flüchtig, so daß

in manchen Fällen die Schmelzpunktbestimmung Schwierigkeiten bereitet. Man kann sich jedoch helfen, indem man das Präparat auf den bereits auf etwa 200° erhitzten Heiztisch legt. Die Schmelzpunkte liegen zwischen 200° und 300°. Die Temperatur muß bei Bestimmung eines solchen Schmelzpunktes sehr rasch erhöht werden. Zulässig ist im Augenblick des Schmelzpunktes noch eine Geschwindigkeit von etwa 4° bis 6° pro Minute.

Das Thiosemicarbazid (F = 183° bis 184°) kristallisiert in schönen, farblosen, in Wasser nicht leicht löslichen Platten und findet nicht häufig Verwendung. Zum Versuch stellt man eine gesättigte Lösung in Wasser oder besser in einer 20%igen Kaliumacetatlösung her.

Nachdem wir nun die Anwendung der Reagenzien im allgemeinen kennengelernt haben, seien die bei der vorliegenden Arbeit neu berücksichtigten Reaktionsprodukte aufgezählt. Es werden nur solche Reaktionen beschrieben, die mit der Räuchermethode im Mikrobecher eine Kristallfällung ergeben. Um schließlich noch einen Überblick über die Brauchbarkeit und Empfindlichkeit der angewandten Reaktionen zu gewinnen, wurden bei jedem Aldehyd oder Keton die Namen aller Reagenzien, die Reaktionsprodukte ergaben, auch diejenigen der ersten Arbeit (FISCHER[1]), mit angeführt, und zwar in der Reihenfolge ihrer Brauchbarkeit für die Identifizierung. Das zuverlässigste und gleichzeitig empfindlichste Reagens steht jeweils am Anfang der Reihe. Daten über die Empfindlichkeit einiger Reagenzien (in γ pro 1 ccm) finden sich bei GRIEBEL und WEISS[2]. Die Identifizierung der Kristalle ist selbst bei Vorhandensein geringster Mengen möglich, sofern diese nach dem Waschen noch sichtbar sind; genügen doch zur Mikroschmelzpunktbestimmung einige wenige Nädelchen. Einzelne Reaktionsprodukte sind in Wasser etwas löslich. Es ist deshalb zweckmäßig, in solchen Fällen das Waschen unter dem Mikroskop zu verfolgen.

Reaktionen der Aldehyde.

Acetaldehyd.

o-Nitrophenylhydrazon: kleinere und größere gelbliche Nadeln, die vor dem Schmelzpunkt sublimieren, F = 123° bis 124° (Literatur 124°).

m-Nitrophenylhydrazon: gelbe Nadeln, die bei etwa 130° zu schönen Kristallen sublimieren, F = 142° (Literatur 142°).

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrophenylhydrazin, m-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrophenylhydrazin, p-Nitrobenzhydrazid, o-Nitrobenzhydrazid.

Furfurol.

o-Nitrophenylhydrazon: rote Nadeln, die vor dem Schmelzen sublimieren, F = 148° bis 149°.

m-Nitrophenylhydrazon: deutlich ausgebildete Nadeln, F = 138°.

m-Nitrobenzhydrazon: feinste, kurze Nadeln und Drusen. F = = um 190° (unscharf).

Semioxamazon: feine Nadeln, F = um 270° (sehr flüchtig).

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrobenzhydrazid, m-Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid, p-Nitrobenzhydrazid, m-Nitrobenzhydrazid und Semioxamazid.

Acrolein.

o-Nitrophenylhydrazon: schön ausgebildete Nadeln, F = 108° bis 110° (nicht sehr scharf).

m-Nitrophenylhydrazon: schöne gelbe Nadeln, F = 106° bis 107°.

m-Nitrobenzhydrazon: palmenwedelartige Kristalle, die vor dem Schmelzpunkt zu Nadeln sublimieren, F = 168° bis 169°.

Semioxamazon: Nadeln, Garben und Drusen, F = 241°.

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrophenylhydrazin, m-Nitrobenzhydrazid, Semioxamazid, o-Nitrobenzhydrazid, p-Nitrobenzhydrazid, o-Nitrophenylhydrazin, m-Nitrophenylhydrazin.

Isovaleraldehyd.

o-Nitrophenylhydrazon: kleine und große flache Nadeln, F = 76°.

p-Nitrophenylhydrazon: zitronengelbe Nadeln, F = 105°.

o-Nitrobenzhydrazon: undeutliche Kristalle, F = 130° bis 131° (nicht sehr scharf).

m-Nitrobenzhydrazon: Nadelbüschel, F = 142°.

p-Nitrobenzhydrazon: graue Nadeln, F = um 140° (unscharf).

Semioxamazon: F = 240° (sehr flüchtig).

Reihenfolge der Brauchbarkeit: m-Nitrobenzhydrazin, p-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrobenzhydrazid, p-Nitrobenzhydrazid, Semioxamazid.

Propionaldehyd.

p-Nitrophenylhydrazon: gut ausgebildete Nadeln, F = 124° (nach dem Umsublimieren, sonst um 112°). Literatur 124°.

m-Nitrobenzhydrazid: lange Nadeln, F = 132° bis 134°; 152° bis 153° (träge Reaktion).

Thiosemicarbazon: dendritisch verzweigte Kristalle, die zu schönen körperlichen prismatischen Kristallen sublimieren, F = 159°.

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrophenylhydrazin, Thiosemicarbazid, m-Nitrobenzhydrazin. Die mit den beiden letzten Reagenzien erhältlichen Kristalle bilden sich erst nach längerer Einwirkung aus. Beim Thiosemicarbazid legt man am besten einen Kristall des Reagens in den Probetropfen ein und nimmt dann, wenn die Reaktion vor sich gegangen ist, den Kristall wieder heraus und wäscht die Nadeln der Verbindung nur kurz aus, da dieselben in Wasser merklich löslich sind.

Crotonaldehyd.

o-Nitrophenylhydrazon: gelbe, schön ausgebildete Nadeln, F = 107° bis 108°.

m-Nitrophenylhydrazon: Nadeln, F = 125° bis 126° (unscharf).

m-Nitrobenzhydrazon: baumartige Kristallformen, F = 78° bis 80° (etwas unscharf).

Semioxamazon: keine gut ausgebildeten Kristalle, F = um 300°.

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrobenzhydrazin, p-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrobenzhydrazid, Semicarbazon, Semioxamazid, m-Nitrobenzhydrazid.

Benzaldehyd.

o-Nitrophenylhydrazon: fällt nahezu amorph aus, bei 90° bilden sich Nadeln, die bei etwa 150° unter dem Deckglas sublimieren, F = 187° (Literatur 186° bis 187°).

m-Nitrophenylhydrazon: kurze Nadeln. F = 117° bis 118°.

m-Nitrobenzhydrazon: graue Nadeln, F = 261°.

Semioxamazon: Drusen und Nadeln, sublimiert um 200° zu schönen schmalen langen Nadeln, F = 205°.

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrophenylhydrazin, p-Nitrobenzhydrazid, o-Nitrobenzhydrazid, m-Nitrobenzhydrazid, Semi-

oxamazid, Semicarbazid, o-Nitrophenylhydrazin, m-Nitrophenylhydrazin.

p-Chlorbenzaldehyd.

o-Nitrophenylhydrazon: amorphe Fällung, die zu schönen gelben Nadeln sublimiert, F = 219° bis 220°.

m-Nitrophenylhydrazon: Nadeln, die knapp vor dem Schmelzpunkt zu quadratischen Kristallen sublimieren, F = 168°.

m-Nitrobenzhydrazon: schöne, meist gekrümmte Nadeln, die bei etwa 210° zu schönen langen Nadeln sublimieren, F = 220° bis 221°.

Semioxamazon: graue Nadeln, die vor dem Schmelzen sublimieren, F = 295° bis 297°.

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrobenzhydrazid, m-Nitrophenylhydrazin, m-Nitrobenzhydrazin, o-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrobenzhydrazid, Semioxamazid, Semicarbazid, p-Nitrophenylhydrazin.

Zimtaldehyd.

o-Nitrophenylhydrazon: das Reaktionsprodukt zeigt wenig deutlich ausgebildete Kristalle. Es sublimiert jedoch bei etwa 185° zu schönen Nadeln, F = 190° (Literatur 190°).

m-Nitrobenzhydrazon: gekrümmte, fadenförmige Kristalle, F = = 72°.

Semioxamazon: feine verfilzte Nadeln, F = 274° (Literatur 273°).

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrobenzhydrazid, p-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrobenzhydrazid, Semicarbazid, Semioxamazid, m-Nitrobenzhydrazin. Die Reaktion mit Semioxamazid ist zwar an sich ziemlich empfindlich, jedoch kristallisieren die Nadeln langsam aus.

Salicylaldehyd.

o-Nitrophenylhydrazon: amorphe Fällung, die vor dem Schmelzen in Nadeln sublimiert, F = 192° (Literatur 193°).

m-Nitrophenylhydrazon: Nadeln, F = 197° (Literatur 197°).

m-Nitrobenzhydrazon: dünne graue kurze Nadeln in Rasen, die vor dem Schmelzen sublimieren, F = 228° bis 229°.

Semioxamazon: undeutlich ausgebildete Kristalle, die vor dem

Schmelzen zu schönen, rechteckigen Platten sublimieren, F = 262° bis 263°.

Reihenfolge der Brauchbarkeit: m-Nitrobenzhydrazid, p-Nitrobenzhydrazid, o-Nitrobenzhydrazid, p-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrophenylhydrazin, m-Nitrophenylhydrazin, Semioxamazid, Semicarbazid.

Anisaldehyd.

o-Nitrophenylhydrazon: feine Nadeln, F = 204° bis 205° (Literatur 204° bis 205°).

m-Nitrophenylhydrazon: undeutlich ausgebildete Nadeln, F = = 148° bis 149°.

m-Nitrobenzhydrazon: feine, lange, graue Nadeln, F = 179° bis 180° (etwas unscharf).

Semioxamazon: graue bis grünliche Nadeln, die sehr stark flüchtig sind, F = gegen 300.

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrobenzhydrazid, p-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid, p-Nitrobenzhydrazid, m-Nitrophenylhydrazin, Semioxamazid.

Piperonal (Heliotropin).

o-Nitrophenylhydrazon: man erhält undeutliche Kristalle, die zu rotgelben Nadeln sublimieren, F = 209°.

m-Nitrophenylhydrazon: kleine Nadeln und Drusen, F = 168°.

m-Nitrobenzhydrazon: wenig deutliche Nadeln, F = 218°.

Semioxamazon: Nadeln und Drusen, F = 281° bis 283° (sehr stark flüchtig).

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrophenylhydrazin, p-Nitrobenzhydrazid, o-Nitrophenylhydrazin, Semioxamazid, m-Nitrophenylhydrazin, m-Nitrobenzhydrazon, Semicarbazid.

Cuminaldehyd.

m-Nitrobenzhydrazon: schöne, kleine Nadeln, F = 184° bis 186°.

Semioxamazon: kleinste Nadeln und Drusen, sublimiert zu Nadeln vor dem Schmelzen, F = 275°.

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrobenzhydrazid, Semicarbazid, Semioxamazid, m-Nitrobenzhydrazid.

Vanillin.

o-Nitrophenylhydrazon: schöne rote Nadeln, die vor dem Schmelzen sublimieren, F = 224° bis 225°.

m-Nitrophenylhydrazon: rote Nadeln, F = 153° bis 155°.

m-Nitrobenzhydrazon: feine Nadeln, F = um 110° (unscharf).

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrobenzhydrazid, p-Nitrophenylhydrazin, m-Nitrophenylhydrazin, m-Nitrobenzhydrazid, Semicarbazid.

Da das Vanillin wesentlich weniger leicht flüchtig ist als die anderen Aldehyde, führt man die Reaktionen so durch, daß man ein mit dem vanillinhaltigen Untersuchungsmaterial beschicktes Mikroschälchen von 5 mm Höhe auf etwa 50° erwärmt und den Objektträger mit dem Reagenztropfen darüberlegt.

Reaktionen der Ketone.

Aceton.

o-Nitrophenylhydrazon: aus dem primär gebildeten Tropfen kristallisieren bald kleinere und größere Nadeln aus, F = 70° (Literatur 70°).

m-Nitrophenylhydrazon: feine gelbe Nadeln, F = 125° (Literatur 125°).

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrobenzhydrazid, m-Nitrophenylhydrazin.

Acetophenon.

o-Nitrophenylhydrazon: feine rotgelbe Nadeln, F = 138° bis 139° (Literatur 138°).

m-Nitrophenylhydrazon: feine Nadeln, F = 160°.

m-Nitrobenzhydrazon: gebogene kurze und längere Nadeln, F = = um 189°.

Semioxamazon: sehr große lange Nadeln, F = 214°.

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrophenylhydrazin, m-Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid, p-Nitrobenzhydrazid, o-Nitrobenzhydrazid, m-Nitrobenzhydrazid, Semioxamazid.

Chloracetophenon.

p-Nitrophenylhydrazon: feine gelbe Nadeln, F = um 130°.

Semicarbazon: schmale und breite Nadeln, F = 157° bis 159°.

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid.

Carvon.

Bei diesem Keton wurden keine neuen Reaktionen gefunden. Die mit Semicarbazid erhaltenen, bei 141° schmelzenden derben Prismen stellen das Rohsemicarbazon dar, für das in der Literatur auch ein Schmelzpunkt von 140° bis 142° angegeben ist.

Reihenfolge der Brauchbarkeit: Semicarbazid, o-Nitrobenzhydrazid.

Menthon.

Von allen Reagenzien gibt nur das Semicarbazid eine Reaktion, die Empfindlichkeit ist zwar nicht sehr groß, die erhaltenen Kristalle sind jedoch schön und von konstantem Schmelzpunkt (184° bis 185°).

Thujon.

Es wurden hier keine neuen Reaktionen gefunden.

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrobenzhydrazid, o-Nitrobenzhydrazid.

Ein von der Firma Schimmel bezogenes Thujon gab außer den Verbindungen mit o- und p-Nitrobenzhydrazid auch mit p-Nitrophenylhydrazin Kristalle vom Schmelzpunkt 122° bis 123° und mit o-Nitrophenylhydrazin Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 105°. Da der begründete Verdacht bestand, daß letztere Reaktion nicht für Thujon spezifisch sind, sondern vielleicht auf andere Aldehyde zurückzuführen seien, wurde das Thujon über das Semicarbazid gereinigt. Auf diese Weise konnte auch die Frage geklärt werden, ob es sich um α- oder β-Thujon handelt, und ferner kontrolliert werden, ob die mit p-Nitrobenzhydrazid erhaltenen Kristalle für Thujon spezifisch waren. Zur Darstellung des Semicarbazons wurde zu 1 ccm Thujon 5 ccm Alkohol und 4 ccm Semicarbazidlösung vermischt. Nach einigen Stunden begann das Semicarbazon auszukristallisieren. Nach dem Umkristallisieren mit Methylalkohol wurde ein Produkt erhalten, das schön ausgebildete hexagonale Kristalle und Bipyramiden zeigte, diese schmolzen einheitlich scharf bei 174°. Es sind dies dieselben Kristallformen mit demselben Schmelzpunkt, wie sie Wallach[4] für das β-Thujonsemicarbazon angibt. Es wird somit

[4] O. Wallach, A., **336**, 247 (1904).

Tabelle der Schmelzpunkte.

	Nitrophenylhydrazone			Nitrobenzhydrazone			Semi-carb.	Semi-oxam.	Thiosemi-carb.
	ortho	meta	para	ortho	meta	para			
Aldehyde									
Formaldehyd	85—6°		181°						
Acetaldehyd	123—4°	142°	127—8°	189°		192—3°			
Furfurol	148—9°	138°	127°	176°	um 190°	257—60°	187—8°	um 270°	
Acrolein	108—10°	106—7°	157°	118—20°	168—9°	190—1°		211°	
Isovaleraldehyd	76°		105—6°	130—1°	142°	um 140°		240°	
Propionaldehyd			124°		132°, 152°				159°
Crotonaldehyd	107—8°	125—6°	183—4°	153°	78—80°	203—4°	201°	um 300°	
Benzaldehyd	187°	117—8°	192°	155°	261—2°	262—3°	214—5°	205°	
p-Chlorbenzaldehyd	219—20°	168°	212°	199—00°	220—1°	230—1°	230—1°	295—7°	
Zimtaldehyd	190°		um 170°	198—9°	72°	222—3°	207—8°	275°	
Salicylaldehyd	192°	197°	226°	191—2°	228—9°	281°	232°	262—3°	
Anisaldehyd	204—5°	148—9°	160—1°		179—80°	234°	202°	280—90°	
Piperonal	209°	168°	197—9°		218°	218°	230°	281—3°	
Cuminaldehyd					85—6°	182—3°	210°	275°	
Vanillin	224—5°	153—5°	um 220°		110—20°	203—5°	232°		
Ketone									
Aceton	70°	125°	148°	202—3°					
Acetophenon	139°	160°	183—4°	196—7°	189°	179—80°	201°	214°	
Chloracetophenon			um 130°				157—9°		
Carvon				178°			141°		
Menthon							184°		
Thujon				um 175°		166—7°			
Methylbutylketon			88—9°	148°			114—5°		
Aethylisopropylketon			147—9°						

festgestellt, daß das Thujon „Schimmel" wenigstens zum Großteil aus β-Thujon bestand. Um nun noch zu beweisen, daß die beim ursprünglichen Thujon „Schimmel" beobachteten Reaktionen mit p- und o-Nitrobenzhydrazid spezifisch sind, wurde das Thujon aus seiner Semicarbazidverbindung mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid wieder abgespalten. Nach vollzogener Spaltung erhielten wir dieselben Reaktionen mit o- und p-Nitrobenzhydrazid wie beim ursprünglichen Öl, jedoch nicht mehr die Reaktion mit p- und o-Nitrophenylhydrazin. Es war also hiermit die Richtigkeit der oben geäußerten Vermutung bewiesen.

Erhitzt man jedoch das Thujonsemicarbazon bei der Spaltung mit Phthalsäureanhydrid längere Zeit auf höhere Temperatur, dann verwandelt sich das Thujon offenbar in Carvotanaceton, das schon an dem vom Thujon verschiedenen und an Kümmel erinnernden Geruch erkennbar ist. Es wurden hierbei mit p-Nitrobenzhydrazid Nadeln mit $F = 174^{\circ}$ erhalten, wir haben jedoch keine Gewähr, daß das Produkt einheitlich ist.

Methylbutylketon.

p-Nitrophenylhydrazon: schöne gelbe Nadeln. $F = 88^{\circ}$ bis 89°.

o-Nitrobenzhydrazon: körperliche Kristalle, $F = 148^{\circ}$.

Semicarbazon: quadratische und sechseckige Kristalle, $F = 114^{\circ}$ bis 115°.

Reihenfolge der Brauchbarkeit: p-Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid, o-Nitrobenzhydrazid.

Aethylisopropylketon.

p-Nitrophenylhydrazon: schöne breite gelbe Nadeln, $F = 147^{\circ}$ bis 149°.

Die erhaltenen Schmelzpunkte wurden soweit als möglich mit denen in der Literatur verglichen. Es zeigte sich in nahezu allen Fällen eine gute Übereinstimmung. Für manche Verbindungen werden in der Literatur jedoch mehrere Schmelzpunkte angegeben. Der von uns erhaltene Mikroschmelzpunkt stimmte dann jedesmal mit einem der in der Literatur aufscheinenden überein und war in allen Fällen wieder reproduzierbar. Die Anzahl der in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte für ein und dieselbe Substanz ist oft groß.

Für das Acetophenonsemicarbazon fanden wir in der Literatur 179°, 189°, 201°. Wir erhielten 201°. Für das Menthonsemicarbazon wird 184° bis 184,5°, 187° bis 188°, 192° bis 193° angegeben. Wir fanden regelmäßig 184° bis 185°. Für Aceton-o-Nitrophenylhydrazon finden sich in der Literatur Schmelzpunkte von 112° und 125°. Wir fanden immer 125°. Für Salizylaldehydparanitrophenylhydrazon wird 223° und 227° angegeben. Wir fanden 226° bis 227°.

Um bei Untersuchungen die Auffindung der in Frage kommenden Aldehyde und Ketone zu erleichtern, sei noch eine Tabelle beigefügt, die die Schmelzpunkte aller in dieser und in der ersten Arbeit erhaltenen Derivate der Aldehyde und Ketone enthält.

Zusammenfassung.

Die in einer früheren Mitteilung beschriebene Methode, die Aldehyde und Ketone im Hängetropfen nachweist und die erhaltenen Kristalle nach dem Waschen mit dem Mikroschmelzpunkt in einer Arbeitszeit von einer halben Stunde identifiziert, wird weiter ausgebaut, so daß jetzt für 23 behandelte Aldehyde und Ketone 113 Derivate samt Schmelzpunkt zur Identifizierung zur Verfügung stehen.

R. Fischer und **A. Moor**, Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe der Mikroschmelzpunktbestimmung.

Verbindungen des p-Nitrophenylhydrazins. Vergrößerung 177fach.

Tafelerklärung.

Die sechs Mikrophotographien stellen Derivate des p-Nitrophenylhydrazins dar. Ein Vergleich der Bilder zeigt, daß eine Unterscheidung der Derivate an der Kristallform bei einfacher mikroskopischer Betrachtung nicht möglich ist. Von den sechs Bildern stellen je zwei dieselben Derivate dar. Die jeweils zusammengehörigen Paare sind von dem gleichen mikroskopischen Präparat photographiert. Beim Vergleich der sechs Bilder ist es nicht möglich, aus der Form der Kristalle zu ersehen, welche zwei Bilder jeweils zusammengehören.

Abb. 1 und 4: Acetaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon.
Abb. 2 und 5: Aceton-p-Nitrophenylhydrazon.
Abb. 3 und 6: Propionaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig**

Hahnlose Mikrobürette mit Sperrflüssigkeit für Serienbestimmungen.[1]

Von

Rudolf Links.

Aus dem chemischen Laboratorium der chirurgischen Abteilung des Krankenhauses der Stadt Wien in Lainz.

(Eingelangt am 16. März 1934.)

I.

Unter den bisher beschriebenen Mikrobüretten sind, wie wiederholt hervorgehoben wurde, zwei Gruppen zu unterscheiden: Einerseits verwendet man hahnlose Büretten, die pneumatisch betätigt werden. Das jüngste Modell dieser Art, eine einfache hahnlose Mikrobürette, wurde von Karl Schwarz beschrieben[2]. Sie bietet gegenüber den älteren Modellen wesentliche Vorteile. Zur zweiten Gruppe der Mikrobüretten, die mittels eines Hahnes bedient werden, gehören solche Vorrichtungen, bei denen die Lösung durch eine Sperrflüssigkeit, durch Quecksilber, aus der Bürette gepreßt wird. Allen Büretten der ersten Gruppe und somit auch dem in seiner Einfachheit vortrefflich durchdachten, von Schwarz konstruiertem Modell haften jedoch die Nachteile der Abhängigkeit von der pneumatischen Bedienung an. Schwarz ist es zwar gelungen, der Abhängigkeit von Luftdruck und Temperaturschwankungen aus dem Wege zu gehen, jedoch stellt seine Konstruktion ganz bedeutende Anforderungen an die Atemtechnik und die Nervenruhe des Untersuchers, an letztere insbesondere dann, wenn es sich darum handelt, mehrere Titrationen in rascher Zeitfolge hintereinander durch-

[1] Wird von der Firma Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4, erzeugt und ist zum Musterschutz angemeldet.

[2] Diese Zeitschrift, **XIII** (1933), dortselbst auch Literaturangaben.

zuführen. Ein weiterer Nachteil der von SCHWARZ vorgeschlagenen Konstruktion ist es, daß der jeweilig in der Bürette befindliche Vorrat von Titerlösung sehr klein ist. Bei Serientitrationen, die schon der Genauigkeit wegen möglichst mit ein und derselben Füllung vorgenommen werden sollen, wird daher ein wiederholtes Füllen der Bürette während der Arbeit unumgänglich notwendig, eine Unterbrechung, die den an sich sehr hohen Genauigkeitsgrad des Instrumentes wesentlich herabsetzt.

Der zweiten Gruppe, den Instrumenten mit Quecksilber als Sperr- und Vortreibflüssigkeit, haftet in den üblichen Ausführungen nicht nur der schon oft erwähnte Nachteil an, daß solche Büretten für Flüssigkeiten, die mit Quecksilber reagieren, nicht anwendbar sind. Darüber hinaus sind für besonders strenge Meßbedingungen Büretten mit Quecksilber in der bisherigen Form auch dann nicht anwendbar, wenn die Titrationsflüssigkeit unmittelbar zwar nicht mit Quecksilber reagiert, jedoch ein bestimmtes Reduktions- oder Oxydationspotential besitzen soll. Bei Verwendung von oxydierenden oder reduzierenden Flüssigkeiten in starker Verdünnung kommt es nämlich durch kleinste Spuren von Quecksilber, die etwa von der vorhergegangenen Stellung der Quecksilbersäule in dem Raume der Titrierflüssigkeit zurückgeblieben waren, zu Fehlresultaten.

II.

Das im nachfolgenden beschriebene Instrument hat die Aufgabe, einerseits alle Vorteile der hahnlosen Bürette zu bieten, ohne zugleich an den Nachteil der pneumatischen Bedienung gebunden zu sein. Anderseits aber werden alle Vorteile der genauesten Einstellung durch Quecksilber als Sperrflüssigkeit bewahrt, ohne daß es zu den bekannten und auch hier angeführten Unzukömmlichkeiten durch Verwendung von Quecksilber kommen kann. Es handelt sich also um eine Bürette, die in einem Teile (dem linken) hahnlos ist, während der andere Teil (der rechte) die Vorrichtung für den Nachschub darstellt. Der Vierweghahn VW (Abb. 1) trennt diese beiden Teile voneinander und sorgt dafür, daß die Eigentümlichkeit jedes der beiden Teile erhalten bleibt. Das Bürettenrohr Br (Abb. 1 und 2) ist in seinem Hauptteile spiralenförmig gewunden, um in möglichst kleinem Raume eine genügend große Längenausdehnung

zu entwickeln und dadurch die Möglichkeit zu geben, ein größeres Quantum der Titerlösung (etwa 3 ccm) auf einmal in die Bürette einzubringen. Beide Enden dieser Rohrspirale sind in einen Kühler-

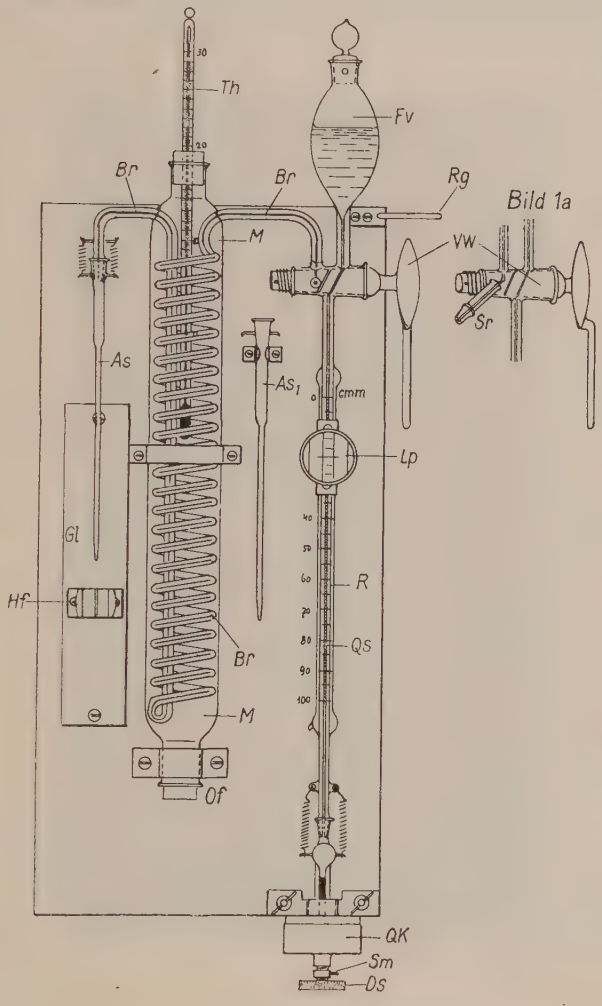


Abb. 1 und 1a.

mantel M eingeschmolzen, das eine Ende trägt den mit Schliff und Feder befestigten Bürettenauslauf As, das andere Ende führt zum Vierweghahn VW. Die Bohrungen dieses Vierweghahnes sind so eingerichtet, daß außer der üblichen Dreiwegbohrung (siehe Abb. 1

und 1a) noch eine Winkelbohrung vorhanden ist, die es ermöglicht, das Bürettenrohr Br mit dem Saugrohr Sr nach außen hin in Verbindung zu setzen. Die Hauptbohrungen des Vierweghahnes sind in bekannter Weise so angeordnet, daß die Nachschubflüssigkeit Fv (welche zum Unterschied von den bisherigen Anordnungen n i c h t die Titerlösung ist!) bei entsprechendem Wechsel der Hahnstellung durch Heben der Quecksilbersäule Qs im Steigrohr R in das Bürettenrohr Br vorgeschoben wird. Das Ansaugen der in Fv befindlichen Flüssigkeit und das Vorschieben geschieht also durch Quecksilber, das sich in der Quecksilberkapsel QK befindet und dort in eine Stahlkapsel mit elastischem Boden (in der Zeichnung nicht sichtbar) eingeschlossen ist. Das Steigrohr R ist in diese Stahlkapsel durch ein besonderes Verfahren absolut dicht eingesetzt. Gegen den Boden der Stahlkapsel drückt die Druckschraube Ds, durch deren Drehung das Quecksilber im Steigrohr R emporgetrieben wird. Die Sicherungsmutter Sm an der Druckschraube Ds sorgt dafür, daß das Quecksilber nicht wesentlich über den Vierweghahn hinaus gehoben und dadurch, abgesehen von der Verunreinigung des Instrumentes, auch der empfindliche Boden der das Quecksilber enthaltenden Stahlkapsel beschädigt werden kann.

Endlich gehört zur Ausstattung des Instrumentes noch die Milchglasplatte Gl hinter der Bürettenspitze, die Haltefeder für das Titrationsgefäß Hf, eine Reservespitze As 1, das Thermometer Th für den Wasserkühler, dessen Inhalt bei der durch einen Stoppen verschlossenen Öffnung Of entleert werden kann, die verschiebbare Lupe Lp und der metallene Riegel Rg (Anschlag), der die Aufgabe hat, die Drehung des Vierweghahnes auf eine bestimmte Drehrichtung zu beschränken. Die Montierung der Apparatur auf das Apparatbrett, die Befestigung des letzteren an ein Stativ, so daß die Bürette nach Wunsch gehoben und gesenkt werden kann, ist aus Abb. 2 ersichtlich und kann überdies ohne weiteres bestimmten Bedürfnissen angepaßt werden.

III.

Die Bürette muß mit Quecksilber soweit gefüllt sein, daß bei mittlerer Stellung der Druckschraube Ds und entsprechender Fixierung der Sicherungsmutter Sm der oberste Teil der Skala durch Drehung der Schraube Ds ohne nennenswerte Durchbiegung der

Stahlkapsel erreicht werden kann. Zunächst wird die Titerlösung aufgezogen, indem man den Vierweghahn so einstellt, daß das Bürettenrohr Br mit dem Saugrohr Sr durch die Winkelbohrung in Verbindung steht. Man setzt an Sr einen Schlauch an und zieht aus einem Vorratsgefäß, in das man die Bürettenspitze As

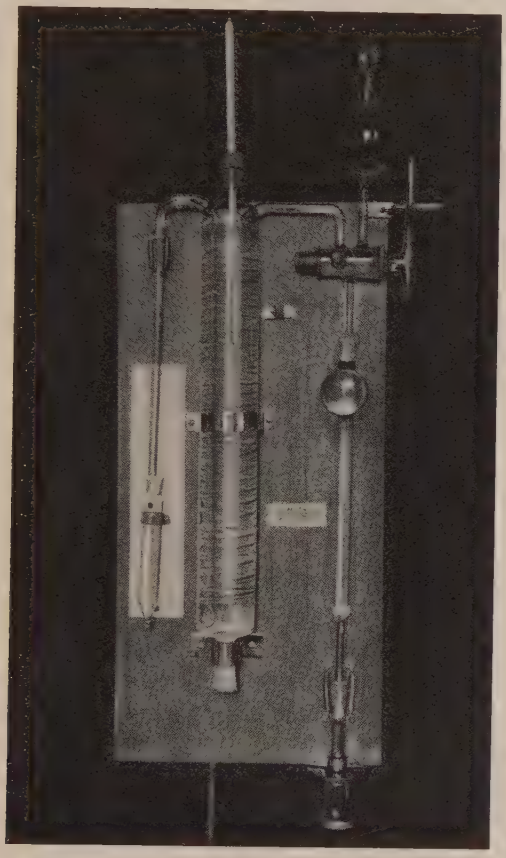


Abb. 2.

eintauchen läßt, die Titerlösung solange zurück, bis sich die ganze Spirale gefüllt hat und der herwärtige Meniskus der Titerlösung in der Nähe des Vierweghahnes erscheint. Ist dieser Meniskus etwa ½ cm vom Hahngehäuse entfernt, so schaltet man durch Drehung des Vierweghahnes den Zug ab und hat nun den hahnlosen Teil der

Bürette, der am Vierweghahn endet, mit der Lösung gefüllt. Die Konstruktion der rechten Hälfte des Instrumentes soll gewährleisten, daß sich in dem hahnlosen Teil niemals Quecksilber befinden kann, wiewohl dieses zum Vortreiben verwendet wird. Zur weiteren Inbetriebsetzung der Bürette wird zunächst das Gefäß Fv mit BRODIE'scher Lösung gefüllt[3], wobei die Quecksilbersäule (nur bei dieser erstmaligen Füllung) bis zum Boden des Gefäßes Fv hochgehoben wird. Die Verwendung von BRODIE'scher Lösung ist deshalb erforderlich, weil für strenge Ansprüche die vollständige Füllung einer Kapillare mit Quecksilber, in der sich eben vorher Wasser befunden hat, infolge des Unterschiedes der Oberflächenspannung der beiden Flüssigkeiten quantitativ gar nicht möglich ist. Immer verbleiben in der Kapillare kleinste Wassertröpfchen, die die Resultate fälschen. Um diesem Übelstande abzuhelfen, muß oberhalb des Quecksilbers als Nachschubflüssigkeit eine Lösung verwendet werden, deren Oberflächenspannung wesentlich größer ist als die des Wassers. Hierzu eignet sich vorzüglich die BRODIE'sche Lösung. Durch entsprechende Drehung der Schraube Ds zieht man bei Stellung des Vierweghahnes laut Abb. 1 aus dem Vorratsgefäß Fv Flüssigkeit hinunter und wendet dann den Hahn VW so, daß das Steigrohr R nunmehr mit dem Bürettenrohr Br kommuniziert. Dreht man nun die Druckschraube Ds in entgegengesetzter Richtung, so steigt die Quecksilbersäule im Steigrohr R und drückt die oberhalb befindliche Flüssigkeitssäule von BRODIE'scher Lösung nach aufwärts. Gleichzeitig hat sich aber durch das Volumen der linken Hahnbohrung eine Luftblase gebildet, die zwischen dem Büretteninhalt in Br (der Titerlösung) und der BRODIE'schen Lösung zu liegen kommt, so daß auch die BRODIE'sche Lösung niemals mit der Titerlösung in Berührung kommt. Man wiederholt nun den Vorgang solange, bis die Luftblase eben in den Kühler eintritt, stellt dann den Hahn VW so, daß Br über die Winkelbohrung mit Sr in Verbindung steht und saugt mittels des Schlauches bei Sr ganz wenig an, um auch das Rohrstückchen Sr mit BRODIE'scher Lösung zu füllen. Sodann stellt man den Hahn VW wieder in die

[3] BRODIE'sche Lösung: 2,3 g Natriumchlorid und 0,5 g choleinsaures Natrium Merck (offiz. Fel tauri siccum depur.) werden in 50 ccm Wasser gelöst. Zur Vermeidung der Fäulnis werden 2 Tropfen einer konzentrierten alkoholischen Thymollösung zugegeben.

benötigte Stellung und verwendet ihn bei den folgenden Manipulationen in der allgemein bekannten Weise nur mehr als Dreiweghahn. Das Rohrstück Sr wird durch eine gut anliegende Gummikappe verschlossen. Das Instrument ist nunmehr für rasch aufeinanderfolgende Serientitrationen gebrauchsfertig. Durch die allgemein bekannte Manipulation kann man nun ein beliebiges Quantum der Titerlösung an der Bürettenspitze As herausdrücken, indem man sich in gewohnter Weise der Skala am Steigrohr und der Vergrößerungslupe bedient. Man hat also durch die vorliegende Anordnung einerseits alle Vorteile der hahnlosen Bürette, anderseits aber den hohen Genauigkeitsgrad durch Verwendung einer Quecksilbersäule ge-

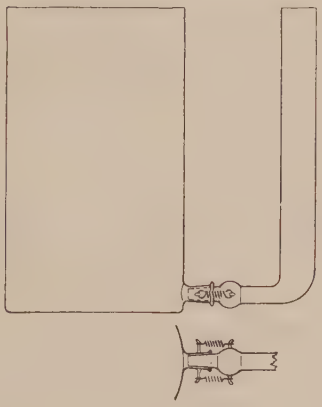


Abb. 3.

wonnen, ohne daß man die sonst damit verbundenen, oben genannten Unzukömmlichkeiten befürchten muß. Das Steigrohr R faßt in seiner Skalenteilung 100 cmm, ein Skalenteil entspricht dann 1 cmm. Es gelingt ohne weiteres, auf ½ cmm genau zu titrieren. Der Vorrat im Bürettenrohr beträgt ungefähr 3 ccm.

Hat man die Titration beendet oder ist der Vorrat erschöpft, so stellt man den Vierweghahn VW wieder so ein, daß man das Bürettenrohr Br mit dem Saugrohr Sr in Verbindung bringt, saugt mit der an Sr angesetzten Strahlpumpe zunächst den ganzen Bürenteninhalt aus und spült gründlich und lange mit destilliertem Wasser nach. Um diese letzte Spülung ohne Zeitverlust durchführen zu können, empfiehlt sich zur Reinigung die Verwendung eines kommunizierenden Gefäßes (Abb. 3), dessen schmaler Schenkel den

äußeren Durchmesser der in Verwendung stehenden Titriergefäße hat und daher in die Feder Hf hineinpaßt, dessen anderer Schenkel jedoch zu einem Becherglas erweitert ist und etwa 1 Liter destilliertes Wasser aufnehmen kann. Setzt man die Saugpumpe bei Sr an, so kann man durch lange Zeit hindurch fortwährend destilliertes Wasser durchspülen und die Reinigung der Bürette ruhig sich selbst überlassen. Die Trocknung erfolgt am besten durch Aceton, nach dessen Verwendung jedoch mindestens 15 Minuten lang Luft durchzuziehen ist.

Merkurimetrische Jodbestimmung unter Benützung von Diphenylcarbazon als Indikator.

Von

J. V. Dubský und J. Trtílek.

Aus dem Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität, Brno.

(Eingelangt am 17. März 1934.)

In letzter Zeit haben wir darauf aufmerksam gemacht, daß man in der Merkurimetrie als Indikatoren vorteilhaft Diphenylcarbazid, bezw. Diphenylcarbazon verwenden kann[1]. In schwach saurer Lösung (0,2 n-Salpetersäure) sind es spezifische Reagenzien für $Hg^{\cdot\cdot}$ (mit Ausnahme der Chromate und Molybdate) und man kann mit ihnen bequem die Halogene bestimmen, auch in Gegenwart der Schwermetallsalze. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion dieser Indikatoren mit den $Hg^{\cdot\cdot}$ ist hauptsächlich abhängig von der Azidität der Lösung[2] und ist so groß, daß wir sie mit Erfolg auch in der Mikromerkurimetrie verwenden konnten.

In letzter Zeit beschrieben Vl. Staněk und T. Nemes[3] eine mikromerkurimetrische Jodbestimmung, unter Benützung des Nitroprussidnatriums als Indikator, falls auf 200 ccm der titrierten Lösung nicht mehr als 20 mg Jod entfallen; andernfalls wird das Titrationsende schwer erkennbar durch das schon entstehende Mercurijodid.

Deshalb interessierten wir uns für die merkurimetrische Jodbestimmung unter Benützung des Diphenylcarbazons als Indikator,

[1] Mikrochemie, **XII**, 315 (1932/33).

[2] F. Feigl, Qual. Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, pag. 131.

[3] Chem. Obzor, 8, 21 (1933); vgl. 8, 41 (1933).

das durch den ersten Tropfen des überschüssigen Mercurinitrats eine intensiv violette Färbung annimmt.

Es zeigte sich, daß man diesen Farbenübergang sehr genau abschätzen kann, und zwar auch in Gegenwart des ausfallenden roten Mercurijodids. Der erste überschüssige Tropfen des Mercurisalzes bewirkt einen scharfen Farbenumschlag von Rot nach Braun, dann nach Violett, so daß das ausgefällte Jodid die Titration nicht hindert. Freilich ist es nötig, den Faktor der benützten Mercurinitratlösung unter gleichen Reaktionsbedingungen festzustellen, z. B. auf reines Kaliumjodid, um den sogenannten Tropfenfehler des Indikators, der bei der Abschätzung des Titrationsendes entsteht, teilweise zu beseitigen.

Man kann übrigens auch so arbeiten, daß man unmittelbar vor Ende der Titration (erkenntlich an der Intensität der schnell verschwindenden Violettfärbung) die verbrauchte Menge des Mercurinitrats abliest und die titrierte Lösung auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. Das ausgeschiedene Mercurijodid wird abfiltriert, ein bestimmter Teil des Filtrats abpipettiert und bis zur rosavioletten Verfärbung zum Ende titriert. Der Verbrauch der Resttitration wird umgerechnet auf das ganze Volumen und zu der Gesamtmenge hinzugefügt.

Die Titration wird so ausgeführt wie bei der Chlorbestimmung. Nach der zu titrierenden Lösungsmenge werden 3 bis 6 Tropfen einer 2%igen alkoholischen Lösung des Diphenylcarbazons als Indikator und alsdann soviel 0,2 n-Salpetersäure zugefügt, bis die rötliche Färbung der Lösung, verursacht durch den Indikator, verschwindet (es genügen nur wenige Tropfen). Titriert wird in der Kälte.

Der Farbenübergang ist so scharf und die Indikatorreaktion ist so empfindlich, daß man unter Einhalten bestimmter Bedingungen Diphenylcarbazon auch zur mikromerkurimetrischen Jodbestimmung verwenden kann.

Feststellen des Titers der Quecksilbernitratlösung.

1,6601 g Kaliumjodid werden in 100 ccm Wasser gelöst (zirka 0,1 n-Jodlösung) und mit annähernd 0,1 n-Lösung von Quecksilbernitrat titriert (16,23 g $Hg[NO_3]_2$ in 1000 ccm Wasser, 2 bis 3 ccm konz. Salpetersäure).

Die Titration wurde in der Kälte ausgeführt unter Verwendung von 3 bis 5 Tropfen Indikator (2%ige alkoholische Lösung) pro 10 ccm der Lösung. Zuerst beobachtet man einen grünlichgelben Niederschlag, der jedoch schnell verschwindet; nach der Zugabe von etwa 4,5 ccm Quecksilbernitratlösung entsteht eine dauernde Trübung und es bildet sich das hellrote, unlösliche Quecksilberjodid.

Jeder weiter zugefügte Tropfen des Quecksilbernitrats bewirkt eine violette Färbung, die jedoch schnell verschwindet, bis der erste überschüssige Tropfen einen scharfen farbigen Übergang ins Braunviolette bildet. Der weitere Tropfen verfärbt die Lösung intensiv violett. Der mittlere Verbrauch bei der Titration war 9,42 ccm $Hg[NO_3]_2$, so daß 1 ccm 0,1 n-$Hg[NO_3]_2$ 0,012692 g J entspricht. Der Faktor der Quecksilbernitratlösung ist demnach 1,0615. Dieselbe Lösung wurde verwendet, als das Quecksilberjodid abfiltriert wurde.

10 ccm der Kaliumjodidlösung wurden in einem Meßkolben von 50 ccm unter gleichen Arbeitsbedingungen titriert. Die Lösung wurde mit einigen Tropfen 0,2 n-Salpetersäure angesäuert und nach Zugabe des Indikators mit Quecksilbernitrat titriert, bis jeder zugefügte Tropfen mit einer intensiv violetten Farbzone umgeben wird. Nach Zugabe von 8,90 ccm 0,1 n-$Hg[NO_3]_2$ wurde die Lösung auf 50 ccm verdünnt, das ausgeschiedene Quecksilberjodid abfiltriert und 40 ccm des Filtrats abpipettiert, um die Titration zu beendigen (rosaviolette Verfärbung und Entstehung einer weißen Trübung). Die hierbei verbrauchten 0,38 ccm entsprechen pro 50 ccm Lösung 0,47 ccm der 0,1 n-$Hg[NO_3]_2$-Lösung, so daß der Gesamtverbrauch 9,37 ccm ist.

Der mittlere Verbrauch drei gleich ausgeführter Titrationen ergab 9,35 ccm 0,1 n-$Hg[NO_3]_2$-Lösung, was einem Faktor von 1,062 entspricht.

Es ist ersichtlich, daß in diesem Falle der Farbenübergang von Farblos in Rosa genauer abzuschätzen sei.

Bei dieser Arbeitsweise gelingt die Jodbestimmung nicht nur beim Mikrojodgehalte der Substanz, sondern auch bei Makroarbeitsweise.

Jodbestimmung im Bariumjodid.

0,6892 g $BaJ_2 . 2 H_2O$ wurden in 50 ccm Wasser gelöst und je 10 ccm mit titrierter Quecksilbernitratlösung titriert (f : 1,0615).

Als Indikator wurden 3 bis 5 Tropfen einer 2%igen alkoholischen Diphenylcarbazonlösung verwendet, die rötliche Lösung wurde mit 1 ccm 0,2 n-Salpetersäurelösung entfärbt. Der mittlere Verbrauch war 6,06 ccm der 0,1 n-$Hg[NO_3]_2$-Lösung, das heißt pro 50 ccm der bereiteten Lösung: 30,30 ccm 0,1 n-Lösung. Dies entspricht 59,12% J.

Zusammenfassung.

Diphenylcarbazon kann mit großer Empfindlichkeit als Indikator für die merkurimetrische Jodbestimmung verwendet werden, und zwar sowohl bei der Mikro- als auch bei der Makroarbeitsweise. Die intensiv violette Farbenreaktion der Hg^{++} ist gut wahrzunehmen, auch in Gegenwart des unlöslichen Quecksilberjodids, das bei der Titration entsteht.

Makro- und Mikronachweis der salpetrigen Säure, insbesondere mit Chrysean.

Von

J. V. Dubský, J. Trtílek und A. Okáč.

Aus dem analytischen Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität in Brno.

(Eingelangt am 26. März 1934.)

Im Anschluß an andere Versuche zur Verwertung des Chryseans in der analytischen Chemie haben wir dessen vorzügliche Eignung zum Nachweis und zur Entfernung der salpetrigen Säure erkannt[1].

Das Chrysean haben wir ähnlich bereitet wie O. Wallach[2], nur mit dem Unterschiede, daß wir eine konzentrierte, heiß bereitete Lösung von Kaliumcyanid mit Schwefelwasserstoff gesättigt haben, und zwar anfangs bei gelindem Erwärmen, später in der Kälte. Die Ausbeute wurde nicht bedeutend erhöht, doch beginnt die Reaktion schneller und das erhaltene Präparat scheidet sich in Form reiner gelber Blättchen aus.

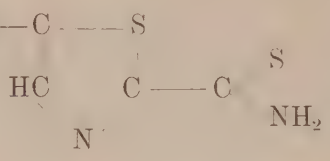
Beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs in eine wässerige Suspension von Kaliumcyanid wird ein braungelbes bis braun gefärbtes, unreines Chrysean erhalten. Ein reines goldgelbes Präparat kann durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gewonnen werden. Fp = 208° bis 209°, unter gleichzeitiger Bräunung und Schwärzung über 200°.

Das Chrysean hat die Zusammensetzung $C_4H_5N_3S_2$ und nach den Arbeiten von G. Helsing[3] ist es ein Aminothioamid des Thiazols:

[1] Experimentell ausgeführt von Dr. Trtílek. Die Firma Dr. Th. Schuchardt, Görlitz, bringt das Chrysean in den Handel.

[2] B., **7**, 902 (1874).

[3] B., **36**, 3546 (1903).



Diese Verbindung ist schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, ziemlich gut auch in kaltem Alkohol, Äther, Säuren und Alkalien löslich. Zu den nachstehend beschriebenen Reaktionen wurde eine alkoholische, kalt gesättigte Lösung benützt; dieselbe ist gelb gefärbt und wird beim Stehen allmählich rötlich.

Bei Zugabe von Chryseanlösung zu angesäuerten, nicht zu verdünnten Nitritlösungen wird sogleich ein dunkel rotbrauner Niederschlag abgeschieden, bei Gegenwart von sehr geringen Nitritmengen entsteht zunächst lediglich eine rot gefärbte Lösung; diese Rotfärbung verschwindet nach einiger Zeit und dann scheidet sich aus der Lösung ein dunkler Niederschlag ab. Durch Erwärmen kann die Abscheidung dieses Niederschlages befördert werden.

Diese Reaktion ist nur dann für Nitrit-Ion spezifisch, wenn Kationen der Schwefelwasserstoff- oder Schwefelammongruppe vorher entfernt worden sind. Bei Gegenwart größerer Nitratmengen entsteht eine gelbrote bis rote Färbung, welche auch beim Erwärmen nicht verändert wird; in Lösungen, deren Nitratkonzentration geringer als 2n ist, unterbleibt die Eigenreaktion von NO_3' mit Chrysean. Salzsäure reagiert nicht mit Chrysean. Hingegen verrät sich Anwesenheit von Spuren salpetriger Säure durch Niederschlagsbildung.

Der Nachweis der salpetrigen Säure läßt sich gut als Tüpfelreaktion ausführen. Zu einem Tropfen der zu prüfenden Lösung auf der Tüpfelplatte gibt man etwas der kalten alkoholischen Lösung des Reagens und einen Tropfen verdünnter Salzsäure. Die entstehende rote Färbung ändert sich rasch unter Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlages.

Es kann auch eine mit Salzsäure angesäuerte Reagenzlösung verwendet werden, wodurch die Durchführung dieser Tüpfelreaktion noch vereinfacht wird.

Erfassungsgrenze: 0.25 γ, Grenzkonzentration: 1 : 2,000.000.

Salpetrige Säure wird durch überschüssiges Chrysean quantitativ abgeschieden, und da der so entstehende Niederschlag sich glatt filtrieren läßt, kann diese Reaktion auch zur Trennung der salpetrigen Säure von der Salpetersäure empfohlen werden.

Zu der zu untersuchenden Lösung wird eine gesättigte alkoholische Chryseanlösung in mäßigem Überschuß zugegeben, alsdann wird mit der nötigen Menge verdünnter Salzsäure angesäuert, durchgeschüttelt, nach Abscheidung des Niederschlages erwärmt und der letztere schließlich abfiltriert. Das Filtrat muß gelb sein, zum Zeichen, daß Chrysean in Überschuß vorhanden und keine Spur salpetriger Säure mehr in der Lösung enthalten ist. Nach Entfernung des Nitrits mit Chrysean läßt sich Nitrat am besten mittels der Diphenylaminreaktion[4] nachweisen. Weniger empfehlenswert ist dann der Nitratnachweis mit Ferrosulfat und konz. Schwefelsäure; Ferrosulfat reagiert zwar in angesäuerter Lösung nicht mit Chrysean, aber durch konz. Schwefelsäure wird Zersetzung des überschüssigen Chryseans verursacht.

Die beschriebene Nitritreaktion beruht mit großer Wahrscheinlichkeit auf der Diazotierung eines Moleküls Chrysean und „Kupplung" desselben mit einem zweiten Molekül des Amins in saurer Lösung, wie aus nachstehend beschriebenen Untersuchungen hervorgeht.

Der entstehende Farbstoff bildet nach dem Trocknen ein grünliches amorphes Pulver, das sich bei 260° zu zersetzen beginnt; es entweichen gelbe Dämpfe und verbleibt ein schwarzer koksartiger Rest. Dieser Farbstoff ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig und in heißem Wasser besser löslich.

Die alkoholische Lösung ist schön rot gefärbt und gibt mit Lauge eine intensiv violette Verfärbung, die dann nacheinander blau und grün wird und schließlich verschwindet. Beim Erwärmen mit 2n-Salzsäure löst sich nur wenig zu einer rosa gefärbten Lösung auf, die nach Schwefelwasserstoff riecht; es beginnt eine teilweise Zersetzung.

Das Entstehen des Farbstoffs haben wir auch quantitativ verfolgt. In die angesäuerte (5 bis 15 ccm 2n-Salzsäure) alkoholische

[4] F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (1931), 302.

Chryseanlösung (15 ccm 0,5%ige Lösung) wurde aus der Pipette eine Lösung des Nitrits von bekannter Konzentration zugetropft. Das Ende der Pipette (oder des Trichters) wurde bis zum Boden des Kochglases getaucht, damit ein etwaiges Entweichen von salpetriger Säure verhindert werde. Die Lösung mit dem ausgeschiedenen Farbstoff wurde in der Kälte tüchtig durchgerührt, nach zirka ½ Stunde gelinde erwärmt und der Niederschlag durch einen Filtriertiegel abfiltriert und bei 105° bis 115° getrocknet.

1 ccm der Lösung des Natriumnitrits, welcher 0.00474 g HNO_2 enthielt, hat 0,0309 g des Farbstoffs ergeben. Der angeführte Wert ist das Mittel von fünf Versuchen, deren Resultate um ± 0.0005 g schwanken.

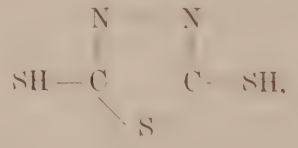
Die Analyse des auf diese Art erhaltenen Präparats hat ergeben: 26,88% N, 26,66% N, 35,92% S.

Wenn es sich in dem einfachsten Falle um einen Azofarbstoff der Zusammensetzung: $C_4H_5N_2S_2N = NS_2N_3H_4C_4$ (M. G. 329, 4) gehandelt hätte, so würde 1 ccm der angeführten Nitritlösung 0,0332 g Farbstoff entsprechen (29,76% N und 39,45% S).

Die Versuche zeigen an, daß es sich wohl um eine Verbindung handelt, die aus zwei Molekülen Chrysean entstanden ist, die aber höchstwahrscheinlich durch die Azidität der Lösung teilweise zersetzt wurde.

Spezielle Versuche haben wir ferner mit Aminoderivaten der Thiobiazole und einigen Farbstoffen ausgeführt[5].

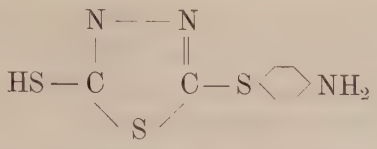
Das Dimercaptothiobiazol



das mit Wismutsalzen eine charakteristische Reaktion gibt, läßt sich nach M. Busch und E. Zifferle[6] in Mercaptothiobiazolaminophenylsulfid

[5] Experimentell bearbeitet von Dr. Okáč.

[6] Journ. prakt. Chem. (2), **60**, 49 (1899).



umwandeln. Diese Verbindung, die ein beständiges Diazoniumchlorid und nach dem Kuppeln mit α-Naphthol einen schönen roten Azofarbstoff bildet, könnte für die Nitritbestimmung von Bedeutung sein. Diesbezügliche Versuche haben aber gezeigt, daß die Bildung dieses schwefelhaltigen Farbstoffs die Grenzen der üblichen Nachweise der salpetrigen Säure keineswegs übertrifft und daß die Beständigkeit des Diazoniumchlorids keine Grundlage für die quantitative Nitritbestimmung bilden kann, da die Abscheidung des Diazoniumchlorids nicht quantitativ erfolgt.

Reines Dimercaptothiazol wurde direkt aus 10 g Hydrazinhydrat, 30 g Schwefelkohlenstoff in 30 ccm Alkohol bereitet. Die Lösung wurde unter Rückflußkühlen auf dem Wasserbad bis zum vollständigen Vertreiben des Schwefelwasserstoffs erwärmt, das Produkt mit konz. Salzsäure ausgefällt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Äther umkristallisiert. Schmelzpunkt 168°. Aus alkoholischer Lösung des Biazols wurde das Disulfid durch Oxydation mit alkoholischer Jodlösung in Form von feinkörnigen Kriställchen erhalten (Schmelzpunkt 175°).

13 g des Disulfids wurden unter Erwärmen in 75 ccm Anilin aufgelöst, das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abdestilliert und der wachsartige Rückstand in verdünnter Kalilauge gelöst. Das gelöste Produkt wurde mit Essigsäure als weißlicher kristallinischer Niederschlag ausgefällt, mit Wasser gewaschen und durch fraktionierte Kristallisation aus 50%igem Alkohol gereinigt. Die zweite Fraktion wurde in Form von einheitlichen feinen Nädelchen gefaßt, die sich bald gelb verfärbten (Schmelzpunkt scharf bei 183 bis 184°). Das Präparat besitzt alle Eigenschaften, die BUSCH und ZIEGERLE ihm zuschreiben, nur der Schmelzpunkt ist um 3 Grad niedriger. Seine Zusammensetzung wurde durch eine Mikrostickstoffbestimmung kontrolliert.

4,863 mg Subst. : 0,730 ccm N (20,5°, 742 mm)	17,04% N
Theorie für $C_3H_7N_3S_3$	17,33% N

Aus anderen Kristallfraktionen wurden durch Extraktion mit großen Mengen heißen Wassers nach dem Erkalten der wässerigen Lösung langfaserige, filzartige weiße Kriställchen gewonnen, die ebenfalls bei 183° schmelzen und alle Eigenschaften des oben beschriebenen Amins besitzen. Die Analyse ergab 16,63% N. Nur kleine Unterschiede wurden in schwierigerer Löslichkeit dieses Präparats in verdünnter Salzsäure und Alkohol gefunden. Es handelt sich wahrscheinlich um zwei Kristallformen desselben Präparats.

Beim Diazotieren der beiden Präparate (in alkoholischer sowie in wässeriger Lösung, die mit Salzsäure angesäuert und mit Eis

gekühlt wurde) entstehen gelbe Lösungen, aus denen sich das Diazoniumchlorid nur teilweise ausscheidet. Unter allen Bedingungen läßt sich das Diazoniumchlorid in der Lösung durch Kuppeln mit alkalischer Naphthollösung nachweisen.

Das „Kuppeln" mit alkalischer α-Naphthollösung führt zur tieferen roten Verfärbung als mit β-Naphthol. Beim Ansäuern mit Essigsäure kann man diese Farbstoffe ausfällen, jedoch nicht quantitativ, da die Lösung nicht nur eigene Farbe behält, sondern nach einiger Zeit auch noch weitere Mengen des Farbstoffs sich ausscheiden. Durch Kuppeln in saurer Lösung mit Anilin oder α-Naphtylamin entstehen hellrote Färbungen, mit überschüssigem Mercaptothiazolaminophenylsulfid tritt nur eine Vertiefung der gelben Färbung ein und erst nach längerer Zeit scheidet sich ein orangeroter Farbstoff aus.

Beim Tüpfeln auf der Porzellanplatte wurde für die Reaktion mit α-Naphthol die Erfassungsgrenze 0.1 γ HNO_2 und die Grenzkonzentration 1 : 300.000 gefunden.

Die Bildung von Azofarbstoffen ist eine spezifische Reaktion für den Nachweis der salpetrigen Säure, die in fast unermeßlicher Zahl von Variationen durchgeführt werden kann, so daß fast alle Farbübergänge erzielt werden können. Wir haben schon früher erschöpfend zeigen können, was man auf diesem Gebiet erwarten kann[7], und die Ordnungsgrößen der Empfindlichkeiten einzelner Reaktionen festgestellt. Hierbei wurde der Nachweis der salpetrigen Säure nur als Eprouvettenreaktion mit 2 bis 3 ccm der Lösung durchgeführt.

F. Feigl[8] hat eine der besten und empfindlichsten Reaktionen dieser Art als Tüpfelreaktion empfohlen, nämlich die Reaktion von P. Griess mit Sulfanilsäure und α-Naphtylamin; die größte Empfindlichkeit dieser Reaktion konnten wir schon früher bestätigen[9]. In Eprouvetten läßt sich die salpetrige Säure noch bei größerer Verdünnung als 1 : 100,000.000 genau nachweisen.

Bei einer neuerlichen Überprüfung als Tüpfelreaktion auf der Porzellanplatte konnten wir für die Griess'sche Reaktion diese Zahlen bestätigen:

---

[7] Spisy přír. fak. v Brně, č. 83 (1927); Ztschr. analyt. Chem., 75, 92 (1928).
[8] Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 306.
[9] l. c. S. 25, 67; S. 96, 103.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ
Grenzkonzentration: 1 : 300.000 } sofort nach der Zugabe des Reagens.

Erfassungsgrenze: 0,01 γ
Grenzkonzentration: 1 : 3,000.000 } nach 5 Minuten der Reaktion.

Diese Zahlen sind in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Feigl. Nach längerer Zeit ist die Reaktion noch viel empfindlicher.

Bei den Tüpfelreaktionen sind die Farbübergänge: farblos — rot oder die Farbänderungen der hellgelben Lösungen in rote die geeignetsten. Je kleiner der Farbunterschied ist, desto größer ist nach den kolorimetrischen Gesetzen die Überdeckung der entstehenden Umfärbung. Bei dünner Schicht eines Tropfens sind kleine Farbunterschiede kaum wahrnehmbar. So kann man z. B. das Blauwerden eines farblosen Tropfens in dünner Schicht schwer erkennen; erst in dickeren Schichten ist die wirkliche Verfärbung ersichtlich. Alle diese Erscheinungen treten bei der Überführung einer Reaktion aus der Eprouvette auf die Glas- oder Porzellan-Tüpfelplatte auf, besonders wenn bei der Reaktion kein Niederschlag, sondern nur eine Umfärbung entsteht. Die Erfassungsgrenze bleibt ungefähr konstant, während sich die Grenzkonzentration je nach der Art des Farbumschlags ändert. Das zeugen deutlich die Zahlen, die wir beim Tüpfeln mit verschiedenen Farbstoffen erzielen, während die Ergebnisse in Eprouvetten fast gleichwertig erscheinen. Die Kupplung wurde mit ammoniakalischer α-Naphthollösung durchgeführt (Ausnahme beim Safranin), was eine gleichmäßige Abkürzung des zeitlichen Verlaufs der Diazotierung ermöglicht.

Farbstoff	Erfassungsgrenze	Grenzkonzentration	Farbenübergang
Primulin	0,3 γ	1 : 100.000	hellgelb → rot
Echtgelb S	0,7 γ	1 : 43.000	gelb → blau
Chrysanilin	1,5 γ	1 : 20.000	bräunlichgelb → rot
Safranin (nur die Einwirkung der salpetrig. Säure)	1,5 γ	1 : 20.000	violett → blau
Viktoriaviolett	15,0 γ	1 : 2000	rotviolett → blau

Wir wollen dazu nur bemerken, daß die Grenzkonzentration bei den Farbreaktionen nur dann eindeutig bestimmt ist, wenn gleichzeitig die ungefähre Schichtdicke der untersuchten Lösung angegeben wird (z. B. 1 Tropfen, 1 ccm, 5 ccm in der Eprouvette). Bei den Farbreaktionen kann man ebensogut die Menge von 1 γ HNO_2 in 5 ccm einer Lösung, die sich in enger Eprouvette befindet, wie in einem Tropfen von 0,03 ccm Volum des Lösungsmittels auf der Tüpfelplatte nachweisen. Die Erfassungsgrenze bleibt in beiden Fällen unverändert, die Grenzkonzentration sinkt von 1 : 5,000.000 zu den Werten 1 : 30.000.

Man muß diese Abhängigkeiten erwägen, wenn es sich um den Nachweis von Spuren solcher Substanzen handelt, die in großer Verdünnung in der Natur vorkommen, z. B. im Wasser.

Eine massanalytische Methode zur Bestimmung des Kalziums in 0·2 Kubikzentimeter Serum.

Von

F. Rappaport und D. Rappaport.

Aus dem Institut für allgemeine und experimentelle Pathologie der Universität Wien (Leiter: Prof. C. J. Rothberger) und der Abteilung für Stoffwechselkrankheiten und Ernährungsstörungen im Wiener Jubiläumsspital (Vorstand: Geheimrat Prof. C. v. Noorden).

(Eingelangt am 19. Februar 1934.)

Ein Nachteil aller Permanganattitrationen, die in der Wärme durchgeführt werden, liegt darin, daß der Endpunkt der Reaktion nicht scharf ist. Dies ist dadurch bedingt, daß in saurer Lösung eine Selbstzersetzung des Permanganats unter Abgabe von gasförmigem Sauerstoff, dessen Menge je nach dem p_H und der Permanganatkonzentration verschieden ist, erfolgt. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß das aus Permanganat entstandene Mangan(2)-salz in der Hitze durch Permanganat reoxydiert wird. In einer früheren Arbeit[1] haben wir eine Kalziumbestimmung angegeben, in der wir die Fehlerquellen des Permanganatverfahrens durch Verwendung von Cer(IV)sulfat als Oxydationsmittel und Titration des überschüssigen Cerisalzes auf jodometrischem Wege ausgeschaltet haben. Die Blutmengen, die zu dieser Bestimmung benötigt wurden, waren dieselben wie zur Bestimmung nach Kramer und Tisdall (1 ccm Serum)[2]. Diese Blutmenge ist jedoch für zahlreiche Untersuchungen (Serienuntersuchungen bei Kleinkindern, Versuche an kleineren Tieren) noch zu groß. Wir haben daher diese Methode

[1] Klinische Wochenschrift, **12**, 1774 (1933).

[2] Journ. biol. Chem., **47**, 475 (1921).

so modifiziert, daß das Kalzium noch in 0,2 ccm Serum mit großer Genauigkeit bestimmt werden kann.

Prinzip: Das Kalzium wird durch Ammonoxalat gefällt und der Niederschlag nach Entfernung des überschüssigen Ammonoxalats durch wiederholtes Waschen in Schwefelsäure gelöst. Die freigewordene Oxalsäure wird durch Zusatz einer gemessenen Menge einer gestellten 0.001 n-Cer(IV)sulfatlösung oxydiert. Der Überschuß an Cerisulfat wird durch Titration mit einer 0.001 n-Thiosulfatlösung ermittelt.

Reagenzien: 1. Ammonoxalatlösung, kalt gesättigt. Vor Gebrauch wird abzentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit abgehoben. 2. 4 n-Schwefelsäure, hergestellt durch Verdünnen von 11.6 ccm konz. Schwefelsäure mit Wasser (redest.) auf 100. 3. 2% Ammoniaklösung: 2 ccm Ammonia pura werden mit redest. Wasser auf 100 ccm verdünnt. 4. 0,001 n-Cer(IV)sulfatlösung: Das im Handel befindliche Cerisulfat besitzt verschiedenen Gehalt an Kristallwasser und Cer(III)salzen[3]. Es ist daher sehr schwierig, absolute Zahlen zur Herstellung einer gestellten Lösung anzugeben. Man geht am besten so vor, daß man 1 g feinzerriebenes Cerisulfat in etwa 100 ccm Wasser suspendiert und durch Zusatz von 30 ccm konz. Schwefelsäure — eventuell unter leichtem Erwärmen — in Lösung bringt und dann auf zirka 750 ccm mit Wasser verdünnt. Zur Titerstellung dieser Lösung werden 2 ccm in ein Kölbchen eingebracht und nach Zusatz von einem Körnchen Jodkali und einigen Tropfen Stärke mit 0,001 n-Thiosulfat bis farblos titriert.

Beispiel: 2 ccm der Cerilösung verbrauchen 2,85 ccm 0,001 n-Thiosulfat. Die Cerilösung ist demnach zu konzentriert und muß verdünnt werden. Aus der Gleichung:

$$2 : 2{,}85 = x : 1000 \qquad x = 2000 : 2{,}85 \qquad x = 702 \text{ ccm}$$

ergibt sich, daß 702 ccm der Lösung mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt werden müssen. Die Lösung muß nicht genau eingestellt sein, da sie bei jeder Bestimmung als Leerwert ins Kalkül gezogen

[3] Bisweilen finden sich auch Verunreinigungen mit Essigsäure, zu deren Entfernung wird das feinzerriebene Cer(IV)salz am Boden eines weiten ERLENMEYER-Kolbens ausgebreitet und bis zum Schwinden des Essiggeruches durch Schwefelsäure gereinigte Luft durchgeleitet. Zur Beschleunigung dieses Prozesses wird der Kolben in ein siedendes Wasserbad gestellt.

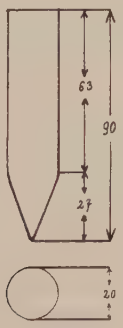
wird. Die so hergestellte Lösung ist lange Zeit haltbar. 5. 0.001 n-Natriumthiosulfat: 10 ccm 0,1 n-Natriumthiosulfat werden im 1-Liter-Meßkolben mit 12 ccm 1 n-Natronlauge versetzt und dann wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, ist die Lösung titerfest und längere Zeit haltbar.

Tabelle I.

Datum	2 ccm 0,001n-Kaliumjodat verbrauchen
4. I. (Tag der Herstellung der Lösung)	2,02 ccm 0,001n-$Na_2S_2O_3$
5. I.	2,03 „ „
8. I.	2,02 „ „
10. I.	2,02 „ „
14. I.	2,03 „ „
18. I.	2,02 „ „
24. I.	2,03 „ „
25. I.	2,06 „ „

6. 1% Kaliumjodidlösung. 7. 0,25% Stärkelösung.

Arbeitsgang: 0,2 ccm Serum (Plasma) werden mit einer genau kalibrierten Kapillarpipette abgemessen und in ein Zentrifugierröhrchen (siehe Abb.), das mit 0,5 ccm der Ammonoxalatlösung I



Glaswandsärke = 1 mm.

beschickt ist, ausgeblasen. Zur vollständigen Fällung des Kalziums werden die Proben über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann werden die Wände des Röhrchens mit etwa 1 ccm

redestilliertem Wasser zur Lösung anhaftender Kristalle gewaschen und scharf abzentrifugiert (15 Minuten bei 3000 Touren pro Minute). Die überstehende Flüssigkeit wird vorsichtig mit einer am Ende hakenförmig gekrümmten Kapillare an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln. Nach Zusatz von 3 ccm der Ammoniaklösung (3) wird neuerdings zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit wie früher beschrieben abgehoben. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Der Niederschlag wird in 0,5 ccm der Schwefelsäure (2) unter Umrühren mit einem feinem Glasstäbchen gelöst. Zur Beschleunigung der Lösung werden die Proben in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur werden zu allen Proben je 2 ccm der Cerisulfatlösung (4) zugesetzt und mindestens 3 Minuten stehengelassen. Dann wird nach Zufügen einiger Tropfen der Kaliumjodidlösung (6) und der Stärke (7) mit 0,001 n-Thiosulfat (5) bis farblos titriert.

Berechnung: Thiosulfatverbrauch von 2 ccm der Cerisulfatlösung (4) weniger dem des Vollwertes mal 10 ergibt den Kalziumgehalt des Serums in mg%.

Wie nachstehende Tabelle II zeigt, stimmen die mit dieser Methode ermittelten Werte gut mit denen nach der Makromethode überein.

Tabelle II.

Kalziumbestimmung in	
0.2 ccm	1,0 ccm
7,2 mg%	7,3 mg%
8,5 „	8,7 „
9,0 „	9,0 „
10.5 „	10,6 „
12 3 „	12 3 „
16,4 „	16 3 „

Eine massanalytische Methode zur Bestimmung des Zuckers in 0·02 Kubikzentimeter Blut (Plasma usw.).

Von

F. Rappaport und R. Pistiner.

Aus dem Institut für allgemeine und experimentelle Pathologie der Universität Wien und dem S. Cannings-Childs-Spital und Forschungsinstitut in Wien.

(Eingelangt am 19. Februar 1934.)

Die von Hagedorn und Jensen[1] angegebene Mikromethode zur Bestimmung des Blutzuckers in 0,1 ccm ist heute so in den Laboratorien eingeführt, daß es sich wohl erübrigt, die Vorteile und Genauigkeit dieser Methode nochmals hervorzuheben. Wenn im folgenden dennoch eine Modifikation der Hagedorn-Jensen-Methode angegeben wird, so geschieht es, weil manchmal Mengen auch von 0,1 ccm zu groß sind, als daß sie leicht und vor allem mehrmals erhalten werden konnten (Blutzuckerbestimmungen bei der Maus, Ratte, Meerschweinchen oder Bestimmung des Blutzuckergehaltes der Linse usw.).

Prinzip: In der Hitze wird Kaliumferrizyanid durch Zucker reduziert und das überschüssige Ferrizyanid jodometrisch bestimmt. Ebenso wie in der von Fujita Akiji und Danzo Iwatake[2] angegebenen Modifikation der Hagedorn-Jensen-Methode zur Bestimmung von Blutzuckermengen über 400 mg% wurde auch hier eine phosphatgepufferte Kaliumferrizyanidlösung verwendet.

Reagenzien: Enteiweißungsreagenzien: 1. 0,45% Zinksulfatlösung, hergestellt aus einer 45%igen Stammlösung. 2. n/50-Natronlauge. Zur Zuckerbestimmung: 3. Ferrizyankali-Phosphat-Gemisch: a) 0,9 g Kaliumferrizyanid werden in Wasser gelöst und im Meß-

[1] Biochem. Ztschr., **135**, 46 (1923); **137**, 92 (1923).

[2] Biochem. Ztschr., **242**, 43 (1932).

kolben auf 1 Liter aufgefüllt. b) Phosphatpuffer: 21,0 g sek. Kaliumphosphat und 63,75 g tertiäres Kaliumphosphat werden in Wasser gelöst und auf 1 Liter verdünnt. Vor Gebrauch werden die Lösungen a und b zu gleichen Teilen gemischt. 4. $ZnSO_4$-KJ-Reagens: Zu einer 20%igen Zinksulfatlösung, hergestellt aus reinstem Zinksulfat in destilliertem Wasser, wird unmittelbar vor Gebrauch soviel festes Kaliumjodid zugesetzt, daß eine 2,5%ige Kaliumjodidlösung resultiert. Dieses Reagens ist nur einen Tag haltbar. 5. 20%ige Phosphorsäure, hergestellt durch Verdünnen von 20 Volumteilen sirupöser Phosphorsäure mit Wasser. 6. 0.001n-Natriumthiosulfat: Zu 10 ccm 0.1n-Thiosulfat werden im 1000-ccm-Meßkolben 12 ccm 1n-Natronlauge zugesetzt und mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt (über Haltbarkeit und Titerkonstanz dieser Lösung siehe vorhergehende Arbeit). 7. 0,25%ige Stärkelösung.

Arbeitsgang: Die für die vorzunehmenden Bestimmungen gebrauchte Anzahl von Reagenzgläsern — wir verwenden sogenannte Wassermann-Röhrchen mit Rand (Länge 65 mm, Durchmesser 16 mm) — vermehrt um drei Blindwerte, werden mit je 1 ccm der Natronlauge (2.) beschickt. Mit genau geeichten Kapillarpipetten (Sahli-Pipetten mit langem Saugrohr) werden 0,02 ccm Blut (Serum, Plasma usw.) abgemessen. Die Pipetten werden sorgfältig von außen anhaftendem Blut gereinigt, ihr Inhalt in die Lauge ausgeblasen und sie selbst durch dreimaliges Aufziehen und Ausblasen der Natronlauge nachgewaschen. Dann setzt man zu allen Röhrchen 1 ccm der Zinksulfatlösung (1.) zu und stellt sie 3 Minuten lang in ein siedendes Wasserbad. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur filtriert man durch kleine Trichter (Durchmesser des oberen Randes: 25 bis 30 mm; das Ausflußrohr ist am oberen Ende verengt), die einen kleinen, mit heißem Wasser gewaschenen Wattebausch enthalten, in Hagedorn-Jensen-Eprouvetten. Die kleinen Reagenzgläser werden dreimal mit je 1 ccm heißem Wasser gewaschen und das Waschwasser auf das Filter gegossen. Man läßt gut abtropfen, drückt außerdem die Watte mit einem feinem Glasstab aus und pipettiert dann in jedes Kölbchen 2 ccm der phosphatgepufferten Ferrizyankalilösung (3.). Sodann kommen die Proben zur Reduktion auf 20 Minuten in ein siedendes Wasserbad. Nach dem Ab-

kühlen werden 1 ccm der Zinksulfat-Kaliumjodid-Lösung (4.) und 1 ccm der Phosphorsäurelösung (5.) zugesetzt. Aus einer Mikrobürette wird mit 0,001n-Thiosulfat (6.), nach Zutropfen von etwas Stärke (7.), bis farblos titriert. Trotz der Verwendung einer so stark verdünnten Thiosulfatlösung ist der Farbumschlag sehr scharf.

Berechnung: Thiosulfatverbrauch des Leerwertes weniger dem des Vollwertes mal 174 ergibt den Zuckergehalt der Probe in mg%. In der folgenden Tabelle sind die Beleganalysen zu der beschriebenen Arbeit angegeben, aus denen hervorgeht, daß die ermittelten Werte sowohl mit den theoretisch verlangten als auch mit den nach der ursprünglichen Methode von HAGEDORN-JENSEN in guter Übereinstimmung stehen.

Zusammenfassung: In Anlehnung an die Methode von HAGEDORN-JENSEN wird die Bestimmung des Zuckers in 20 ccm Blut (Plasma usw.) angegeben. Die Enteiweißung erfolgt nicht in einer frisch bereiteten kolloidalen Zinkhydroxydlösung, sondern das Blut wird durch Einbringen in Alkali homogenisiert und erst dann wird Zinksulfat zugesetzt. Dies war notwendig, da bei Hinzufügen so kleiner Blutmengen zum kolloidalen Zinkhydroxyd das Eiweiß verklumpte und den Zucker inkludierte, so daß die ermittelten Werte zu niedrig waren und untereinander nicht gut übereinstimmten.

Tabelle I.

a)

Versuche mit eingewogenen Zuckermengen.

Einwaage	Gefundene Zuckermengen bei Bestimmung in 0,1 ccm	0,02 ccm
90,2 mg%	90,48 mg%	89,20 mg%
150,3 mg%	148,2 mg%	149,3 mg%
274,0 mg%	274,9 mg%	275,6 mg%
380,2 mg%	379,6 mg%	378,8 mg%

b)

Versuche mit Blut.

	Gefundener Blutzucker bei Bestimmung in 0,1 ccm	0,02 ccm
Katze	88,74 mg%	88,74 mg%
Kaninchen	114,8 mg%	116,58 mg%
Meerschweinchen	128,76 mg%	128,37 mg%
Hund	78,30 mg%	78,30 mg%

Über den Nachweis von Zink durch eine induzierte Fällung.

Von

P. Krumholz und J. Vazquez Sanchez.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Volkshochschule „Volksheim", Wien.

(Eingelangt am 27. März 1934.)

Als induzierte Fällung bezeichnet man bekanntlich die Erscheinung, daß Stoffe, die aus reinen Lösungen nicht oder nur langsam ausfallen, in merklicher Menge abgeschieden werden, wenn in der Lösung ein anderer Niederschlag erzeugt wird. Dieser bei quantitativen Bestimmungen durchweg sehr störende Vorgang kann, worauf erstmalig F. Feigl[1] hingewiesen hat, bei qualitativen Nachweisen mitunter eine wesentliche Empfindlichkeitssteigerung bewirken, indem die Menge des erzeugten und zu beobachtenden Niederschlages durch induziertes Mitfällen eines Begleitstoffes oft auf das Mehrfache erhöht wird. Im nachfolgenden sei ein empfindlicher Zinknachweis beschrieben, dem eine induzierte Fällung zugrunde liegt.

Kobaltsalze liefern mit Alkaliquecksilberrhodaniden, z. B. mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$, eine kristalline Fällung des blauen Kobaltsalzes $Co[Hg(CNS)_4]$. Diese Fällung entsteht jedoch in verdünnten Lösungen nur sehr langsam und unvollständig. Wird aber in einer verdünnten Kobaltlösung ein Niederschlag des weißen Zink-

[1] Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (1931). S. 59.

salzes $Zn[Hg(CNS)_4]$ erzeugt, so wird, wie neuerdings I. M. Korenman[2] gezeigt hat, das gesamte Kobalt mitgefällt und erteilt dem Niederschlag eine blaue Färbung, die die Erkennung kleiner Zinkmengen gestattet.

Wir haben gefunden, daß nicht nur die Erzeugung relativ großer Mengen von Zinkquecksilberrhodanid eine Mitfällung des Kobaltsalzes verursacht, sondern daß selbst so kleine Mengen von Zink, die für sich allein keine sichtbare Fällung von Zinkquecksilberrhodanid liefern, eine wesentliche Beschleunigung der Abscheidung des Kobaltsalzes zur Folge haben. Offenbar wirkt das schneller ausfallende Zinksalz als Kristallisationskeim für das langsam entstehende Kobaltquecksilberrhodanid.

Die Induktion der Fällung von Kobaltquecksilberrhodanid kann zu einem empfindlichen Zinknachweis verwendet werden. Um die Entstehung kleiner Niederschlagsmengen noch mit Sicherheit erkennen zu können, wurde ein erstmalig von F. Feigl[3] empfohlenes Anreicherungsverfahren kleiner Niederschlagsmengen an der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten angewendet. Dieses Verfahren beruht darauf, daß beim Durchschütteln einer Lösung, die kleine Niederschlagsteilchen suspendiert enthält, mit Äther sich der Niederschlag an der Grenzschicht Äther-Wasser in Form eines dünnen Häutchens ansammelt und dadurch deutlich sichtbar wird.

Zur Ausführung des Nachweises wird ein Kubikzentimeter der neutralen oder schwach mineralsauren Probelösung mit einem Kubikzentimeter der Kobaltlösung (0,02% Kobalt in 0,5 n-HCl) und einem Kubikzentimeter der Reagenzlösung versetzt; letztere ist durch Auflösen von 8 g $HgCl_2$ und 9 g NH_4CNS in 100 ccm Wasser zu bereiten, wonach die Lösung 3 bis 4 Tage stehen soll[4]. Nach 3 Minuten wird mit 1 bis 2 ccm Äther gut durchgeschüttelt. Je nach der vorhandenen Zinkmenge entsteht an der Grenzschicht ein mehr oder minder reichlicher blauer Niederschlag. Bei Abwesenheit

---

[2] Ztschr. analyt. Chem., **95**, 44 (1933).

[3] Ztschr. analyt. Chem., **74**, 380 (1928).

[4] Es ist bemerkenswert, daß bei Verwendung des frisch hergestellten Reagens die Abscheidung des Kobaltquecksilberrhodanids etwa doppelt so langsam erfolgt als bei Verwendung einer einige Tage gestandenen Lösung.

von Zink tritt erst nach 4 bis 5 Minuten eine eben erkennbare Abscheidung auf.

Azidität	neutral	0,5 n-HCl
Erfassungsgrenze	2 γ Zink	5 γ Zink
Grenzkonzentration	1 : 500.000	1 : 200,000

Die geringere Empfindlichkeit in stärker saurer Lösung ist auf eine verlangsamte Abscheidung des Kobaltquecksilberrhodanids zurückzuführen.

Es sei erwähnt, daß die Erfassungsgrenze des Zinknachweises als Zinkquecksilberrhodanid bei Abwesenheit von Kobalt etwa 30 γ beträgt, mithin durch Auswertung der induzierten Fällung auf etwa das Fünfzehnfache vermindert wird.

Der beschriebene Zinknachweis konnte auch neben einer Reihe von Begleitstoffen durchgeführt werden. Nachstehende Tabelle I gibt die hierbei erreichbaren Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse wieder.

Tabelle I.

Begleitstoff	Erfassungsgrenze in γ Zink		Grenzverhältnis[5]	
	neutral	0,5 n-HCl	neutral	0,5 n-HCl
NH_4Cl	5	10	1 : 1000	1 : 500
K_2SO_4	5	10	1 : 2000	1 : 1000
$AlCl_3$	5	10	1 : 700	1 : 700
$Cr(NO_3)_3$ . . .	5	5	1 : 200	1 : 100
$MnSO_4$	10	10	1 : 50	1 : 50
$FeCl_3$	10	10	1 : 60	1 : 60
$CdCl_2$	10	10	1 : 200	1 : 100
$Pb(NO_3)_2$ . . .	10	10	1 : 500	1 : 300

Eisen(3)salze beeinträchtigen infolge der intensiven Farbe des roten Ferrirhodanids die Erkennung kleiner Niederschlagsmengen. Diese Störung läßt sich beheben, wenn vor dem Ausschütteln mit

[5] Die Grenzverhältnisse beziehen sich auf das Verhältnis Zink zu jeweilig verwendetem Kation.

Äther einige Tropfen einer 30%igen Ammonfluoridlösung zugesetzt werden, indem dann $Fe(CNS)_3$ unter Bildung von farblosen $[FeF_6]^{III}$-Ionen zerstört wird.

Von den untersuchten Begleitstoffen bewirken Ferri und Mangansalze eine starke Hemmung der Abscheidung von Kobaltquecksilberrhodanid. Eine 0,5%ige Ferri-, bezw. eine 1%ige Manganosalzlösung lieferte auf Zusatz je 1 ccm der Kobalt- und Quecksilberrhodanidlösung bei Abwesenheit von Zink selbst nach vierstündigem Stehen keine Fällung von Kobaltquecksilberrhodanid. Aus diesem Grunde sind die nach 3 Minuten langem Stehen erreichten Grenzverhältnisse nicht sehr günstig. Um kleine Mengen von Zink in Eisen oder Mangansalzen zu erkennen, wird 1 ccm der 0,5%igen Eisen(3)-, bezw. 1%igen Manganosalzlösung in der beschriebenen Weise mit den Reagenzien versetzt, aber erst nach 2 Stunden ausgeäthert. Auf diese Weise können noch 5 γ Zink neben der 1000fachen Eisenmenge, bezw. 10 γ Zink neben der 1000fachen Mangan-menge erkannt werden.

Der beschriebene Zinknachweis kann mit Vorteil auch als Tropfenreaktion ausgeführt werden. Man vereinigt zu diesem Zweck in der Vertiefung einer Tüpfelplatte oder in einem Mikrotiegel einen Tropfen der Probelösung mit je einem Tropfen der Kobaltlösung und der Quecksilberrhodanidlösung und reibt etwa 15 Sekunden die Gefäßwände mit einem Glasstab. Je nach der Zinkmenge entsteht sofort oder nach höchstens 2 Minuten ein blauer Niederschlag. Bei Abwesenheit von Zink beginnt die Fällung des Kobaltquecksilberrhodanids nach 2 bis 3 Minuten.

Azidität	neutral	0,5 n-HCl
Erfassungsgrenze	0,2 γ Zink	0,5 γ Zink
Grenzkonzentration	1 : 250.000	1 : 100,000

Bei kleinen Zinkmengen empfiehlt sich die Anstellung eines Blindversuches unter Verwendung eines Tropfens Wasser an Stelle der Probelösung.

Nachstehende Tabelle II zeigt die bei Anwesenheit von Begleitstoffen erreichbaren Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse.

Tabelle II.

Begleitstoff	Erfassungsgrenze in γ Zink		Grenzverhältnis	
	neutral	0,5 n-HCl	neutral	0,5 n-HCl
NH_4Cl	2	2	1 : 250	1 : 250
K_2SO_4	0,5	1	1 : 1000	1 : 500
$AlCl_3$	0,5	1	1 : 700	1 : 350
$Cr(NO_3)_3$ . . .	0,5	0,5	1 : 100	1 : 100
$MnSO_4$	2	2	1 : 100	1 : 100
$FeCl_3$	2	2	1 : 120	1 : 120
$CdCl_2$	2	2	1 : 200	1 : 200
$Pb(NO_3)_2$ . . .	1	2 b	1 : 500	1 : 250

Der eine von uns (J. V. S.) dankt der Junta para Ampliacion de Estudios (Madrid) für die Erteilung eines Stipendiums.

Über die quantitative Bestimmung des Ergosterins und der Gesamtsterine in der Hefe.

Von

F. Bilger, W. Halden und M. K. Zacherl.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz,
Vorstand Prof. Dr. Hans Lieb.

(Eingelangt am 31. März 1934.)

Bei unseren Untersuchungen über den Fett- und Lipoidstoffwechsel der Hefe[1] war es von Wichtigkeit, eine brauchbare Methode für die Bestimmung der Hefesterine auszuarbeiten, die einen bedeutenden und wohl den interessantesten Teil des Lipoidkomplexes[2] der Hefe bilden. Von A. Heiduschka und H. Lindner[3] wurde zwar ein Verfahren angegeben, um den „Ergosteringehalt" der Hefe quantitativ zu ermitteln; diese auf der Farbreaktion von Liebermann und Burchard beruhende Methode gestattet jedoch nur die kolorimetrische Erfassung eines Teiles der Gesamtsterine, so daß wir uns genötigt sahen, sie durch andere, für unsere Zwecke geeignetere Verfahren zu ersetzen.

Zunächst mußte man trachten, die Sterine der Hefe quantitativ aus ihrer Verankerung in der Zelle freizulegen und dann ein Mittel zu finden, um wenigstens annähernd den Gehalt dieses Steringemisches an Ergosterin zu bestimmen. Genau läßt sich dies trotz gegenteiliger Behauptungen von anderer Seite vorläufig noch nicht

---

[1] W. Halden, F. Bilger u. R. Kunze, Naturwiss., **21**, 660 (1933); s. a. W. Halden, Kap. „Fette und Wachse" in „Handbuch der Pflanzenernährung" von F. Honcamp, Bd. I, S. 100, 1931. Verlag Julius Springer, Berlin.

[2] Zur Definition des Lipoidbegriffes vgl. W. Halden, Fettchem. Umschau, **40**, 189 (1933); **41**, 33 (1934). „Protoplasma", **XX**, 209 (1933).

[3] Ztschr. physiol. Chem., **181**, 15 (1929).

durchführen. Aus den Arbeiten von I. Smedley Mc Lean[4] sowie insbesondere von H. Wieland und Mitarbeitern[5] ist es bekannt, daß in der Hefe neben dem Ergosterin eine ganze Reihe anderer Sterine vorkommen, die alle mit Digitonin gefällt werden und mit dem Liebermann-Burchard'schen Reagens die bekannte Färbung geben. Eine auf Grund der bisherigen Erfahrungen für Ergosterin spezifische Reaktion, nämlich die von O. Rosenheim[6], wurde von I. H. Page[7] zu einer quantitativen gestaltet. Bei unserer Nachprüfung dieser Methode fanden wir jedoch, daß sie für kolorimetrische Zwecke nur in sehr beschränktem Maße anwendbar ist und für Messungen mit dem Pulfrich-Photometer infolge der weiter unten angegebenen Gründe vorläufig nicht in Betracht kommt. Trotzdem konnten wir die Rosenheim-Page-Reaktion dazu verwenden, um fallweise den Ergosterinanteil der Steringemische unserer Hefeproben in verschiedenen Stadien der Lipoidanreicherung zu ermitteln. Hierbei zeigte sich[8], daß die Erhöhung des Ergosteringehaltes proportional derjenigen der Gesamtsterine erfolgt, woraus sich weiter ergibt, daß auch in stark lipoidhaltigen Hefen das „bei weitem vorherrschende Sterin das Ergosterin" ist, wie dies von H. Wieland und G. A. C. Gough[9] für die gewöhnliche Hefe festgestellt wurde.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die quantitative Bestimmung der Gesamtsterine sowie die des Ergosterins sind am Ende der vorliegenden Mitteilung zusammengefaßt.

Wir geben zunächst eine Beschreibung der von uns geprüften, bezw. ausgearbeiteten Verfahren, worauf eine vergleichende Gegenüberstellung und Kritik der Methodik erfolgen soll.

---

[4] Biochem. Journ., **22**, 27 (1928); F. Reindel u. A. Weickmann, A., **475**, 86 (1929); s. a. Halden-Grün, „Analyse der Fette und Wachse", Bd. II, S. 181 (1929), Verlag Julius Springer, Berlin.

[5] H. Wieland und M. Asano, A., **473**, 300 (1929); H. Wieland und G. A. C. Gough, ebenda, **482**, 36 (1930); H. Wieland und W. M. Stanley, ebenda, **489**, 31 (1931).

[6] Biochem. Journ., **23**, 47 (1929).

[7] Biochem. Ztschr., **220**, 420 (1930).

[8] Vgl. S. 137. Nähere Angaben hierüber befinden sich in einer demnächst an anderer Stelle erscheinenden Veröffentlichung.

[9] l. c.

Methodik.

Die Darstellung der Methoden gliedert sich in einen Abschnitt (A), der sich mit der Freilegung der Sterine aus dem Ausgangsprodukt befaßt, und einen zweiten Teil (B), in dem ihre quantitative Bestimmung näher beschrieben wird.

A. Die Freilegung der Sterine.

Für die Durchführung der Farbreaktionen, bei welchen die Sterinester in der gleichen Weise reagieren wie die freien Sterine, genügt als Grundlage der kolorimetrischen Bestimmung eine weitgehende Zerstörung des Zellmaterials, die entweder durch Autolyse oder durch mechanisches Zerreiben mit Seesand und nachfolgendes Kochen mit wäßrigen Alkalien erreicht werden kann. Dagegen ist für die Digitoninfällung der Sterine zwecks gravimetrischer Bestimmung eine quantitative Aufspaltung der Sterinester durch mehrstündige alkoholische Verseifung erforderlich.

a) Die wäßrige Verseifung mit 25%iger Kalilauge.

Diese Art der Freilegung wurde von A. Heiduschka und H. Lindner zur kolorimetrischen Bestimmung des Ergosterins verwendet, so daß hinsichtlich der Methodik auf die Originalliteratur[10] verwiesen werden kann. An Stelle des hierbei zur Ausschüttelung verwendeten Äthers benützten wir die unter 60° siedende Petrolätherfraktion, wodurch die Trennung der beiden Schichten, die sich infolge der Bildung von Äther-Eiweiß-Emulsionen sehr langwierig gestalten kann, weitgehend erleichtert wird. Die einzelnen Petrolätherextrakte wurden zur Trocknung kurz mit wasserfreiem Natriumsulfat behandelt.

b) Die alkoholische Verseifung

als Grundlage der gravimetrischen Bestimmung der Sterine wurde von uns in folgender Weise durchgeführt:

Von der im geschlossenen Wägeglas befindlichen feuchten Hefe werden je nach dem Grade ihrer Lipoidanreicherung Mengen zwischen 0,2 und 2 g (entsprechend einem Steringehalt von 1 bis 4 mg

[10] l. c., S. 20.

in der Probe) in Reibschalen ausgewogen und mit der gleichen Gewichtsmenge Seesand verrieben. Gleichzeitig wird eine Bestimmung des „Feuchtwertes" (siehe Seite 132) der Probe durchgeführt. Den Inhalt der Reibschale spült man quantitativ unter Verwendung von 1 bis 2 ccm Wasser mit 20 ccm einer 5%igen alkoholischen Kalilauge in einen Kolben mit eingeschliffenem Kühlansatz, worauf die Schliffstelle mit wenig Alkohol abgespritzt wird. Dann verseift man während 5 Stunden am stark siedenden Wasserbad. Die alkoholische Verseifungslösung wird unter Verdünnung mit 20 ccm Wasser fünfmal mit je 40 ccm Petroläther geschüttelt. Die das Steringemisch enthaltenden Petrolätherextrakte werden zur Trocknung kurz mit Natriumsulfat behandelt und das Extraktionsmittel abdestilliert.

c) Die direkte Extraktion der Gesamtlipoide.

Zur Extraktion der Gesamtlipoide aus geringen Mengen von Hefematerial dient uns das von G. Gorbach und A. Sablatnög ausgearbeitete Mikroextraktionsverfahren[11], welches von uns auf lipoidreiche Hefen unter besonderer Berücksichtigung ihres Ergosteringehaltes übertragen wurde.

Zwecks vollkommenen Aufschlusses des Zellmaterials autolysiert man die feuchten Hefeproben in gekürzten Reagenzgläsern nach Zusatz von Toluol unter schwachem Erwärmen am Wasserbad. Nach darauffolgendem 12- bis 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Autolyse des Zellmaterials beendet. Die bei 40 bis 60° im Vakuumexsikkator getrockneten Proben werden nach Ablösung von den Glaswänden in kleine Reibschalen übertragen und vorsichtig zerrieben. Insbesondere bei fettreichen Hefen[12] darf hierbei kein stärkerer Druck auf das Zellmaterial ausgeübt werden, da andernfalls leicht eine zu innige Vermengung der Fettanteile mit dem Toluol eintreten könnte, wodurch die nachträgliche Entfernung des überschüssigen Toluols wesentlich verzögert würde. Nach der ersten groben Zerreibung wird daher nochmals im Vakuumexsikkator getrocknet, dann wieder zerrieben und dies bis zum völligen Verschwinden des Toluolgeruchs wiederholt. Die so behandelten

[11] G. Gorbach, Mikrochemie, XII, 161 (1932).

[12] Der Gesamtlipoidgehalt erreichte bei manchen der von uns untersuchten Hefeproben 36 bis 42% der Trockensubstanz.

Proben werden in Mengen von 20 bis 150 mg, je nach Maßgabe des voraussichtlichen Ergosteringehaltes, auf die Filterschälchen[13] aufgebracht; man trocknet diese 2 Stunden im Vakuumexsikkator bei 40 bis 50°, bringt sie nach Öffnen des Exsikkators in kleine Wägegläschen mit verlängertem Glasgriff und wägt (bei Einhaltung immer gleicher Wägezeiten) nach frühestens 5 Minuten. Die Filterschälchen samt Inhalt werden zur Entfernung der letzten Reste von Feuchtigkeit nochmals während 30 bis 40 Minuten in den Exsikkator eingestellt und hierauf unter Einhaltung gleicher Bedingungen gewogen.

Die Extraktion erfordert bei lipoidreichen Hefen 1½ bis 2 Stunden. Nach Beendigung der Extraktion und Verdampfen des Äthers im Vakuumexsikkator werden die Glaskölbchen[14], welche den Extrakt enthalten, in zylinderförmige Glasgefäße gestellt, deren Bodendurchmesser 2½ cm und deren Höhe 5½ cm beträgt. Die Kölbchen werden zur Hälfte mit dem für die nachfolgende Farbreaktion benötigten Lösungsmittel (Benzol, Chloroform, bezw. Dichloräthylen) angefüllt und mit einer Siedekapillare, die bis an den Rand des äußeren Glaszylinders reichen soll, versehen. Zur Erleichterung des Herauslösens des Extraktes wird auf einer elektrischen Heizplatte vorsichtig zum Sieden erhitzt und der Kölbcheninhalt hierauf quantitativ durch ein Trichterchen in ein 10-ccm-Meßkölbchen eingebracht. Dieser Vorgang wird unter Verwendung weiterer Anteile des Lösungsmittels drei- bis viermal wiederholt.

B. Die Bestimmungsmethoden[15].

Die Bestimmung der Sterine, bezw. des Ergosterins wurde unter Berücksichtigung der Art der Freilegung kolorimetrisch, gravimetrisch oder photometrisch vorgenommen.

a) Die kolorimetrische Methode.

Der quantitative Farbvergleich in benzolischer Lösung mit Hilfe der Liebermann-Burchard'schen Reaktion kann in einem ge-

[13] Siehe G. Gorbach, l. c., S. 164.

[14] Siehe G. Gorbach, l. c., S. 164.

[15] Einen allgemeinen Überblick über „qualitative Reaktionen der Sterine" sowie „die quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Cholesterin" bietet das Sammelreferat von A. Wasitzky, Mikrochemie, **XIV**, 289 (1934); vgl. a. I. Abelin, Ztschr. analyt. Chem., **94**, 439—452 (1933).

wöhnlichen Kolorimeter mit 10 ccm Lösungsmittel noch auf Proben mit einer geringsten Sterinmenge von 0,25 mg zur Anwendung kommen. Auch bei der Bestimmung der Sterine im Ätherextrakt war die Färbung im Zeitpunkte der Ablesung in den meisten Fällen frei von störenden Farbtönungen und konnte daher gut gegen Naphtholgrün B verglichen werden[16].

b) Die gravimetrische Mikrobestimmung.

Zur Ermittlung des Steringehaltes der Hefe kann auch die Methode der Cholesterinbestimmung mittels Digitonin[17] in folgender Weise angewendet werden: Nach der auf S. 121 besprochenen alkoholischen Verseifung wird der Petrolätherrückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst. Diese Lösung bringt man in ein Zentrifugenglas von zirka 15 ccm Fassungsvermögen und engt sie auf das für die nachträgliche Fällung erforderliche Volumen ein. Je 1 ccm Alkohol soll ungefähr 1 mg Sterin entsprechen. Zur Verdampfung des überschüssigen Alkohols wird das Zentrifugenglas schräg in ein schwach siedendes Wasserbad gestellt und durch eine Kapillare ein langsamer Strom von Kohlendioxyd gegen den Boden des Gefäßes geleitet. Die zur Fällung erforderliche 1%ige Digitoninlösung wird durch Auflösen von (bei 100° getrocknetem) Digitonin Merck in 90%igem Alkohol unter schwachem Erwärmen hergestellt; je 1 mg Sterin soll 0,5 ccm Digitoninreagens entsprechen[18]. Die heiße Digitoninlösung wird tropfenweise zu der heißen Lösung der Probe hinzugefügt. Bei Einhaltung der erwähnten Konzentrationsbedingungen kann der Niederschlag nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur abgesaugt werden. Er wird mit Hilfe eines Heberrohres auf einem SCHOTT'schen Glasfrittenfilter nach F. PREGL gesammelt. Das Filter enthält eine dünne Schicht Asbest, darüber etwas Glaswolle zur besseren Verteilung des Niederschlages, und wird vor der Benützung folgendermaßen behandelt: Man saugt zuerst eine geringe Menge Chromschwefelsäure, dann 400 bis 500 ccm Wasser durch und wäscht mit einer von R. CAMINADE[19] empfohlenen Mischung (bestehend aus 73 Teilen Aceton, 18 Teilen Wasser und 9 Teilen absolutem Alkohol) nach. Das auf diese Weise vorbereitete Filterrohr kann für mehrere Bestimmungen ohne Auswechslung der Asbestmasse verwendet werden. Der Niederschlag des Digitonids wird aus dem Zentrifugenglas unter Verwendung des Heberrohres nach F. PREGL mit Hilfe der obgenannten Mischung auf das Filter aufgebracht[20];

[16] Vgl. HEIDUSCHKA und LINDNER, l. c., S. 20.

[17] Vgl. R. MANCKE, Biochem. Ztschr., **231**, 103 (1931); O. MÜHLBOCK und C. KAUFMANN, ebenda, **233**, 222 (1931).

[18] O. MÜHLBOCK und C. KAUFMANN, l. c.

[19] Bull. Soc. Chim. biol., **IV**, 601 (1922).

[20] Wegen der verhältnismäßig leichten Löslichkeit des Niederschlages dürfte sich für seine Fällung und weitere Behandlung der Mikrobecher und das Saugstäbchen nach F. EMICH besonders eignen; vgl. F. EMICH, „Mikrochemisches Praktikum", 2. Aufl., S. 62 f. Verlag J. F. Bergmann, München 1931.

man verwendet gerade soviel von der CAMINADE-Lösung, als zur Überführung des Niederschlages auf das Filter nötig ist, wobei gleichzeitig eine Auswaschung erfolgt. Am Zentrifugenglas haftende Reste des Niederschlages können mit Hilfe eines Federchens sowie durch abwechselndes Abspritzen mit der obenerwähnten Waschflüssigkeit und einigen Tropfen Alkohol überspült werden. Das durch eine Staubkappe geschützte Filter wird unter schwachem Saugen bei einer Temperatur von 105 bis 110° im Trockenblock 15 Minuten getrocknet, bleibt dann zum Temperaturausgleich 15 Minuten neben und 5 Minuten in der Waage und wird nach 20 Minuten gewogen. Der vierte Teil des auf diese Weise ermittelten Gewichtes des Digitonids ergibt die Menge des Sterins in der Probe.

Die Brauchbarkeit der gravimetrischen Methode ergibt sich aus den Testbestimmungen der Tabelle 1

Tabelle 1.

Ergosterin eingewogen mg	Ergosterin-Digitonid mg	Ergosterin gefunden mg
2,01	7,88	1,97
2,43	9,60	2,40
2,87	10,97	2,74
4,32	17,38	4,34

c) Ergosterinbestimmung mittels des Pulfrich-Photometers.

Es wurde zuerst versucht, die nach den Angaben von A. HEIDUSCHKA und H. LINDNER[21] aufgebaute Methodik zur kolorimetrischen Erfassung des Ergosterins auch zur „Kolorimetrie ohne Vergleichslösung" anzuwenden; d. h. es wurden benzolische Lösungen mit der entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure zwei Minuten im Thermostaten bei 18° belassen und in der dritten Minute im Photometer gemessen. Wie jedoch die nachstehende Aufstellung (Tabelle 2) zeigt, führte diese Arbeitsweise nicht zum Ziel; denn es konnte dabei kein konstantes Verhältnis zwischen Konzentration und Extinktion ermittelt werden.

Die Tatsache allerdings, daß die oben kurz geschilderte Arbeitsweise beim Vergleich gegen eine Standardlösung durchaus exakte und befriedigende Ergebnisse liefert, scheint diesen Zahlen zu widersprechen. Eine Erklärung könnte in dem Umstand gesucht werden, daß die Farbintensität der entstehenden Farbenmischung wohl

[21] Ztschr. physiol. Chem., **181**, 15 (1929).

Tabelle 2.

mg Ergosterin (a)	Extinktion (ε)	$\log\left(\frac{a}{\varepsilon}\right)$
0,1052	0,126	92165
0,2104	0,241	94098
0,2104	0,232	95756
0,6929	0,418	21893
0,6400	0,378	22869
0,6320	0,375	22669
0,1560	0,0941	21953
0,1280	0,0819	19393

auch hier ein konstanter Faktor ist, daß aber infolge eines schwankenden Anteils der verschiedenen Farbkomponenten die im Photometer gemessene Lichtdurchlässigkeit keine Rückschlüsse auf die Konzentration erlaubt.

Es käme vielleicht noch in Betracht, daß durch Verwendung von Benzol als Lösungsmittel eine Störung der stufenphotometrischen Messung durch Fluoreszenzerscheinungen eintritt. Es könnte aber auch eine gesteigerte Empfindlichkeit des Ergosterins in benzolischer Lösung die Ursache für die mangelnde Übereinstimmung obiger Werte abgeben.

Wir haben uns aber trotz der Angabe C. URBACH's[22], daß „die Genauigkeit der stufenphotometrischen Methode zur Bestimmung des Cholesterins geringer als die der anderen kolorimetrischen Methoden ist", entschlossen, die Anwendbarkeit der LIEBERMANN-BURCHARD'schen Reaktion mit Hilfe des PULFRICH-Photometers auch für Ergosterinlösungen zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde zuerst die „typische Farbkurve" der dabei entstehenden grünen Farbe ermittelt, die im nachstehenden Diagramm wiedergegeben ist.

Wiewohl aus dem Diagramm (Abb. 1) ein Absorptionsmaximum im kurzwelligen Bereich des Spektrums (bei S 43) zu entnehmen ist, haben wir doch das Filter S 61 vorgezogen, da einerseits der Kurvenabfall im Spektralbereich von 430 mμ sehr beträchtlich und die Genauigkeit der Ablesung hier wesentlich erschwert ist, anderseits jedoch das Filter S 61 ein zweites, zur Messung sehr geeig-

[22] „Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen in der medizinischen Chemie", Verlag E. Haim & Co., Wien-Leipzig 1932.

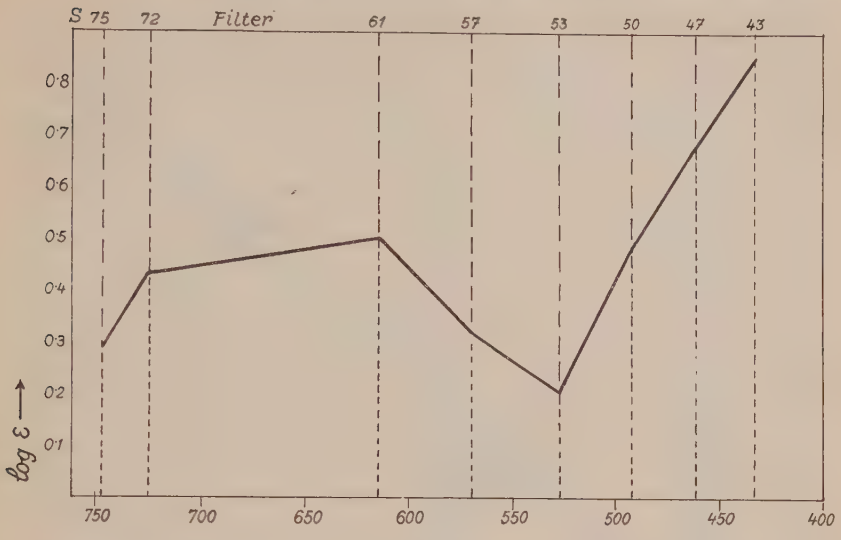


Abb. 1.

Typische Farbkurve einer nach LIEBERMANN-BURCHARD gefärbten Ergosterinlösung.

netes Absorptionsmaximum erkennen läßt. Es sei hier bemerkt, daß S 61 auch bei der Cholesterinbestimmung Verwendung findet.

Der ursprünglichen Vorschrift von LIEBERMANN[23] und BURCHARD[24], bezw. den Angaben URBACH's[25] folgend, führen wir auch die Bestimmung des Ergosterins in Chloroformlösung durch: Man gibt zu 10 ccm einer solchen Lösung 2 ccm Essigsäureanhydrid und 2 ccm einer Mischung von neun Teilen Essigsäureanhydrid und einem Teil konz. Schwefelsäure. Nach dem Umschütteln stellt man das Gemisch für 15 Minuten an einen völlig dunklen Ort in ein Wasserbad von 18°. Diese Temperatur weicht zwar von der Vorschrift URBACH's ab, läßt sich jedoch leichter einhalten und führt jedenfalls innerhalb der angegebenen Zeit zu einer Färbung, die nachher 5 Minuten konstant bleibt, ein Umstand, der den Nachteil der längeren Versuchsdauer gegenüber der Methode von HEIDUSCHKA und LINDNER[26] wohl wettzumachen in der Lage ist.

[23] B., 18, 1804 (1885).
[24] Dissert. Rostock 1889.
[25] l. c.
[26] l. c.

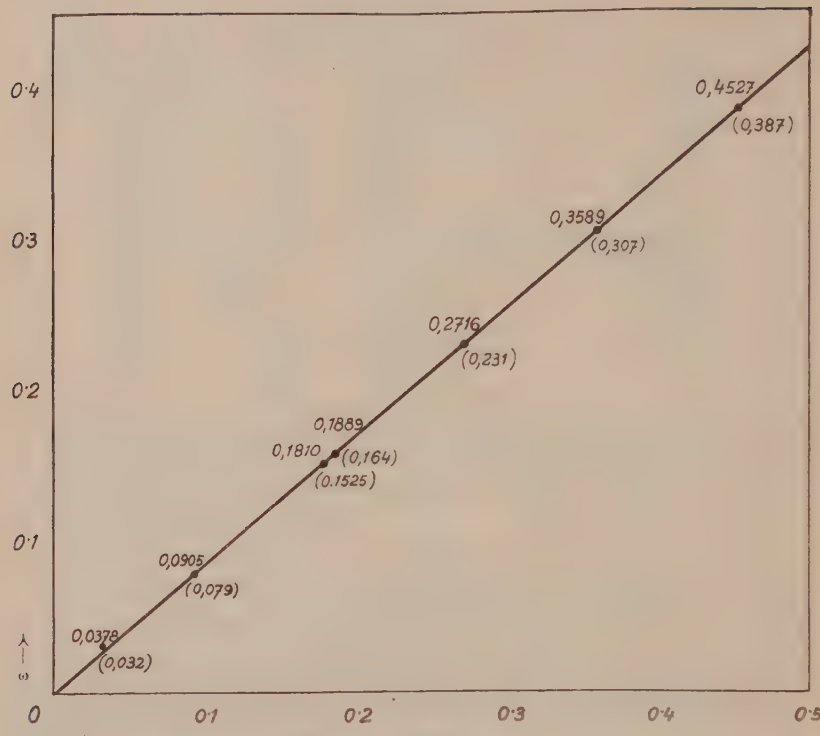


Abb. 2.

Eichkurve der Extinktionskoeffizienten einer nach LIEBERMANN-BURCHARD gefärbten Ergosterinlösung, die steigende Mengen Ergosterin in Chloroform enthält. Gemessen gegen H_2O. Filter S 61.

Schichtdicke 10 mm.

Werte oberhalb der Kurve: Konzentration in mg pro 10 ccm; unterhalb der Kurve ( ): Extinktionskoeffizienten.

Aus dem Diagramm (Abb. 2) ergibt sich, daß $\frac{a}{\varepsilon}$ konstant ist, daß also keine Abweichung vom LAMBERT-BEER'schen Gesetz auftritt.

Aus einer Reihe verschieden konzentrierter Ergosterinlösungen (vgl. Tabelle 3) haben wir den Absorptionskoeffizienten zu $A = 1{,}1607 \cdot 10^{4}$ bestimmt. Die Multiplikation des durch Ablesung ermittelten Extinktionskoeffizienten mit dieser Zahl ergibt die Anzahl g Ergosterin in 1 ccm Lösung.

Das zur Herstellung der Standardlösung verwendete Ergosterin wurde uns in dankenswerter Weise von der Firma E. Merck, Darmstadt, zur Verfügung ge-

Tabelle 3.

mg Ergosterin (a)	Extinktion (ε)	A. 10^4
0,4527	0,387	1,169
0,4527	0,387	1,169
0,4527	0,387	1,169
0,4527	0,393	1,152
0,4527	0,393	1,152
0,3589	0,307	1,166
0,2716	0,231	1,176
0,1889	0,165	1,145
0,1889	0,164	1,152
0,1889	0,163	1,159
0,1810	0,155	1,168
0,1810	0,153	1,183
0,0905	0,079	1,146
0,0905	0,079	1,146
0,0378	0,0323	1,170

stellt. Wir haben die Reinheit des Präparates durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Wertes der spezifischen Drehung sowie durch eine Mikroelementaranalyse geprüft. Wir lassen die dabei erhaltenen Ergebnisse folgen:

a) Schmelzpunkt: Gefunden 161°;
nach F. Reindel, E. Walter und H. Rauch[27]: 160 bis 161°.

b) Bestimmung des optischen Drehungsvermögens:
14,61 mg Ergosterin (wasserfrei), gelöst in 2194 mg Chloroform, ergaben $\alpha = -1{,}17°$; spez. Gewicht: 1,4658;

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{2194 \cdot 1{,}17}{10 \cdot 1{,}4658 \cdot 14{,}61} = -119{,}8°.$$

Von F. Reindel und Mitarbeitern (l. c.) wurde der Wert $[\alpha]_D = -117°$ angegeben.

c) Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung:
3,905 mg Substanz ergaben 3,89 mg H_2O und 11,65 mg CO_2.
Ber. für $C_{28}H_{44}O \cdot H_2O$: 11,19% H, 81,10% C.
Gef.: 11,15% H, 81,38% C.

Auf Grund der in Tabelle 3 angegebenen Werte für die reine Substanz kommen wir zum Schluß, daß die Bestimmung des Ergosterins mit Hilfe der Liebermann-Burchard'schen Reaktion auch auf stufenphotometrischem Wege zu brauchbaren Ergebnissen führt. Tabelle 4 gestattet die direkte Entnahme des gesuchten Wertes nach der Ablesung D in %.

[27] A., **452**, 41 (1927).

Tabelle 4.

Aufstellung der den Trommelablesewerten entsprechenden Ergosterinmengen in mg pro 10 ccm der vorschriftsmäßig hergestellten Lösung bei einer Schichtdicke von 10 mm unter Vorschaltung des Filters S 61.

D% = Ablesewert; c = mg Ergosterin in 10 ccm

Bei Verwendung anderer Schichtdicken ist der Wert c mit dem reziproken Wert der verwendeten Schichtdicke in cm zu multiplizieren; z. B.: s = 30 mm; mg/10 ccm = c/3.

D %	c	D %	c	D %	c	D %	c	D %	c
2,0	1,987	5,4	1,483	8,8	1,235	12,2	1,069	15,6	0,944
2,1	1,963	5,5	1,474	8,9	1,229	12,3	1,064	15,7	0,941
2,2	1,939	5,6	1,465	9,0	1,224	12,4	1,061	15,8	0,937
2,3	1,916	5,7	1,455	9,1	1,219	12,5	1,057	15,9	0,934
2,4	1,895	5,8	1,447	9,2	1,212	12,6	1,053	16,0	0,931
2,5	1,874	5,9	1,437	9,3	1,207	12,7	1,048	16,1	0,928
2,6	1,845	6,0	1,429	9,4	1,201	12,8	1,045	16,2	0,925
2,7	1,836	6,1	1,421	9,5	1,195	12,9	1,040	16,3	0,922
2,8	1,815	6,2	1,413	9,6	1,191	13,0	1,036	16,4	0,918
2,9	1,799	6,3	1,405	9,7	1,185	13,1	1,033	16,5	0,915
3,0	1,782	6,4	1,397	9,8	1,180	13,2	1,028	16,6	0,912
3,1	1,765	6,5	1,389	9,9	1,174	13,3	1,025	16,7	0,909
3,2	1,749	6,6	1,381	10,0	1,170	13,4	1,021	16,8	0,906
3,3	1,734	6,7	1,373	10,1	1,165	13,5	1,018	16,9	0,903
3,4	1,718	6,8	1,366	10,2	1,159	13,6	1,014	17,0	0,900
3,5	1,703	6,9	1,358	10,3	1,155	13,7	1,010	17,1	0,897
3,6	1,689	7,0	1,351	10,4	1,150	13,8	1,006	17,2	0,894
3,7	1,675	7,1	1,344	10,5	1,145	13,9	1,002	17,3	0,891
3,8	1,661	7,2	1,337	10,6	1,141	14,0	0,999	17,4	0,889
3,9	1,648	7,3	1,330	10,7	1,136	14,1	0,996	17,5	0,886
4,0	1,635	7,4	1,323	10,8	1,131	14,2	0,992	17,6	0,883
4,1	1,622	7,5	1,316	10,9	1,126	14,3	0,989	17,7	0,880
4,2	1,611	7,6	1,309	11,0	1,122	14,4	0,985	17,8	0,877
4,3	1,599	7,7	1,303	11,1	1,117	14,5	0,981	17,9	0,874
4,4	1,587	7,8	1,296	11,2	1,112	14,6	0,978	18,0	0,871
4,5	1,576	7,9	1,289	11,3	1,108	14,7	0,974	18,1	0,868
4,6	1,564	8,0	1,283	11,4	1,103	14,8	0,971	18,2	0,866
4,7	1,553	8,1	1,277	11,5	1,098	14,9	0,967	18,3	0,863
4,8	1,543	8,2	1,270	11,6	1,094	15,0	0,964	18,4	0,860
4,9	1,532	8,3	1,265	11,7	1,090	15,1	0,960	18,5	0,857
5,0	1,522	8,4	1,259	11,8	1,086	15,2	0,957	18,6	0,855
5,1	1,511	8,5	1,253	11,9	1,082	15,3	0,953	18,7	0,852
5,2	1,502	8,6	1,247	12,0	1,077	15,4	0,951	18,8	0,849
5,3	1,493	8,7	1,241	12,1	1,073	15,5	0,948	18,9	0,847

D %	c	D %	c	D %	c	D %	c	D %	c
19,0	0,844	25,8	0,688	33,6	0,554	43,5	0,423	66	0,212
19,1	0,841	26,0	0,684	33,8	0,551	44,0	0,418	67	0,204
19,2	0,838	26,2	0,680	34,0	0,548	44,5	0,412	68	0,196
19,3	0,835	26,4	0,676	34,2	0,545	45,0	0,406	69	0,188
19,4	0,833	26,6	0,673	34,4	0,542	45,5	0,400	70	0,181
19,5	0,831	26,8	0,669	34,6	0,539	46,0	0,394	71	0,174
19,6	0,828	27,0	0,665	34,8	0,536	46,5	0,389	72	0,167
19,7	0,825	27,2	0,661	35,0	0,533	47,0	0,384	73	0,160
19,8	0,822	27,4	0,657	35,2	0,531	47,5	0,378	74	0,153
19,9	0,820	27,6	0,654	35,4	0,528	48,0	0,373	75	0,146
20,0	0,818	27.8	0,650	35,6	0,525	48,5	0,367	76	0,139
20,2	0,813	28,0	0,646	35,8	0,522	49,0	0,362	77	0,133
20,4	0,808	28,2	0,643	36,0	0,519	49,5	0,357	78	0,127
20,6	0,803	28,4	0,640	36,2	0,516	50,0	0,352	79	0,119
20,8	0,798	28,6	0,636	36,4	0,513	50,5	0,347	80	0,113
21,0	0,793	28,8	0,633	36,6	0,511	51,0	0,342	81	0,107
21,2	0,789	29,0	0,629	36,8	0,508	51,5	0,337	82	0,101
21,4	0,784	29,2	0,626	37,0	0,505	52,0	0,332	83	0,095
21,6	0,779	29,4	0,622	37,2	0,503	52,5	0,327	84	0,089
21,8	0,774	29,6	0,619	37,4	0,500	53,0	0,323	85	0,083
22,0	0,770	29,8	0,615	37,6	0,497	53,5	0,318	86	0,077
22,2	0,765	30,0	0,611	37,8	0,494	54,0	0,313	87	0,071
22,4	0,760	30,2	0,608	38,0	0,491	54,5	0,309	88	0,065
22,6	0,756	30,4	0,605	38,2	0,489	55,0	0,304	89	0,059
22,8	0,751	30.6	0,601	38,4	0,486	55,5	0,299	90	0,054
23,0	0,746	30,8	0,598	38,6	0,483	56,0	0,295	91	0,048
23,2	0,742	31,0	0,595	38,8	0,481	56,5	0,290	92	0,042
23,4	0,738	31,2	0,592	39,0	0,478	57,0	0,285	93	0,037
23,6	0,733	31,4	0,588	39,2	0,476	57,5	0,281	94	0,032
23,8	0,729	31,6	0,585	39,4	0,473	58,0	0,277	95	0,026
24,0	0,725	31,8	0,582	39,6	0,470	58,5	0,273	96	0,021
24,2	0,721	32,0	0,579	39,8	0,468	59,0	0,268	97	0,015
24,4	0,717	32,2	0,576	40,0	0,465	59,5	0,264	98	0,010
24,6	0,713	32,4	0,573	40,5	0,459	60	0,260	99	0,005
24,8	0,709	32,6	0,570	41,0	0,453	61	0,251	100	0,000
25,0	0,705	32,8	0,566	41,5	0,447	62	0,243		
25,2	0,701	33,0	0,564	42,0	0,441	63	0,235		
25,4	0,697	33,2	0,561	42,5	0,435	64	0,227		
25,6	0,693	33,4	0,558	43,0	0,429	65	0,219		

Nähere Angaben über die ROSENHEIM-PAGE-Reaktion, die wir nur fallweise angewendet haben, finden sich auf Seite 135—140.

Die Farbreaktion von TORTELLI-JAFFE[28] ist für Ergosterin nicht spezifisch, da sie auf Grund der Untersuchungen von H. WIELAND und M. ASANO[29] sowie H. WIELAND und G. A. C. GOUGH[30] auch bei anderen Sterinen der Hefe (z. B. Neosterin, Faecosterin, Ascosterin, Episterin, Hyposterin) auftritt. Die Reaktion kommt daher für quantitative Bestimmungen des Ergosterins nicht in Betracht.

Bestimmung des „Feuchtwertes" der Hefe.

Die mittels der angeführten Methoden erhaltenen Werte wurden durchwegs auf die Trockensubstanz der Hefe bezogen. Da bei vielen Bestimmungen Feuchthefe als Ausgangsmaterial diente, mußte jeweils eine gesonderte Bestimmung ihres Feuchtigkeitsgrades durchgeführt werden.

30 bis 60 mg feuchter Substanz werden in einem Platinschiffchen unter Benutzung eines Mikrowägegläschens eingewogen und im PREGL'schen Mikroexsikkator[31] bei einer Temperatur von 105° bis 110° unter ständigem Evakuieren getrocknet. Nach Verlauf einer Stunde ist Gewichtskonstanz erreicht. 20 Minuten nach Einstellen des Platinschiffchens in das Wägegläschen wird zum zweitenmal zur Ermittlung der Gewichtsdifferenz gewogen. Zur Kontrolle dieser bei höherer Temperatur durchgeführten Trockenbestimmung wurde eine bestimmte Menge Feuchthefe mit einer vorgetrockneten und gewogenen Menge Seesand sorgfältig zerrieben und bei Zimmertemperatur im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz gebracht.

Tabelle 5.

	Probe I		Probe II	
	Mikrobestimmung mg	P_2O_5-Trocknung g	Mikrobestimmung mg	P_2O_5-Trocknung g
Feuchthefe	45,25	1,654	40,71	1,530
Trockenhefe	11,04	0,400	10,02	0,374
„Feuchtwert" . . .	4,10	4,13	4,06	4,09

[28] Chem.-Ztg., **38**, 14 (1925); vgl. E. P. HÄUSSLER und E. BRAUCHLI, Helv. chim. Acta, **12**, 187 (1929).

[29] A., **473**, 312 (1929).

[30] A., **482**, 39, 49 (1930).

[31] F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 75 (1930), Verlag Julius Springer, Berlin.

Ein Vergleich der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Werte ist in Tabelle 5 veranschaulicht, wobei der Feuchtigkeitsgrad (oder „Feuchtwert") als Quotient Feuchthefe / Trockenhefe angegeben ist.

Vergleichende Gegenüberstellung einzelner Analysenmethoden.

Da die Sterinwerte der von uns untersuchten Hefen in einem Bereich von 0,17 bis 13,5% lagen, war es uns möglich, eine Prüfung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Bestimmungsverfahren in verschiedenen Stadien der Lipoidanreicherung vorzunehmen.

In Tabelle 6 werden die nach der kolorimetrischen Methode von A. HEIDUSCHKA und H. LINDNER erhaltenen Werte mit denjenigen der gravimetrischen Bestimmung nach vorausgehender alkoholischer Verseifung verglichen.

Tabelle 6.

Nr.	Kolorimetrische Bestimmung (wässerige Verseifung)			Gravimetrische Bestimmung (alkoholische Verseifung)				Differenz in %
	Trockenhefe mg	Sterine mg	Sterine %	Trockenhefe mg	Sterin-Digitonide mg	Sterine mg	Sterine %	
1	588,0	1,09	0,18	867,0	6,90	1,72	0,20	10,0
2	126,0	9,53	7,56	25,2	8,62	2,16	8,55	11,7
3	141,3	11,27	7,97	70,7	25,13	6,28	8,89	10,3
4	121,0	14,44	11,90	60,5	31,31	7,83	12,90	7,8

Die kolorimetrisch (nach HEIDUSCHKA) ermittelten Werte liegen im Mittel um 10% tiefer als die auf gravimetrischem Wege gefundenen. Wir verglichen dann auch die nach zwei verschiedenen Freilegungsverfahren durch nachfolgende Kolorimetrie erhaltenen Werte miteinander; diese Gegenüberstellung findet sich in Tabelle 7.

Tabelle 7.

Nr.	Kolorimetrische Bestimmung (wässerige Verseifung)			Kolorimetrische Bestimmung (Ätherextraktion)			Differenz in %
	Trockenhefe mg	Sterine mg	Sterine %	Trockenhefe mg	Sterine mg	Sterine %	
1	218,4	1,46	0,67	299.0	2,60	0,87	23
2	69,7	0,63	0,90	44,7	0,48	1,07	16
3	49,5	2,29	4,62	43,6	2,24	5,14	10
4	69,0	4,39	6,36	48,6	3,78	7,78	18
5	54,4	4,55	8,36	18,3	1,76	9,62	13

Die durch Autolyse und Ätherextraktion vorbehandelten Hefen ergaben Sterinwerte, die durchwegs bedeutend (im Mittel um 16%) höher lagen als die durch Zerreiben mit Seesand und darauffolgende Verseifung vorbereiteten Proben.

Die starken Schwankungen der Differenzwerte können einerseits damit zusammenhängen, daß die Freilegung der Sterine nicht in allen Fällen eine vollständige ist, und anderseits damit, daß durch die heiße Verseifung — ob nun mit oder ohne Alkohol — das Ergosterinmolekül und damit auch seine kolorimetrische Funktion eine Veränderung erleiden kann. Diese zweite Möglichkeit haben auch R. Schönheimer und D. Yuasa[32] in Betracht gezogen und „bei einem so reaktionsfähigen Körper wie dem Ergosterin die heiße Verseifung mit Natriumäthylat umgangen". Für die Unvollständigkeit der Freilegung unter den Bedingungen des Verfahrens von A. Heiduschka und H. Lindner spricht unsere Beobachtung, daß schon ein längeres Stehenlassen der heiß verseiften Hefeproben bei Zimmertemperatur zu höheren Ergosterinwerten führt (vgl. Tabelle 8), woraus sich weiter ergeben dürfte, daß die letztgenannte Art der Vorbehandlung den Ansprüchen einer quantitativen Freilegung des Ergosterins nicht in allen Fällen genügt.

Durch Autolyse der Hefeproben und nachfolgende milde Behandlung durch Extraktion mit Äther werden anscheinend die Sterine am vollständigsten aus der Zellstruktur herausgelöst, ohne daß eine Schädigung des Ergosterinmoleküls eintritt; im Anschluß daran

Tabelle 8.

Nr.	Art der Freilegung der Sterine	Zeitdauer der Erhitzung am Wasserbad	Zeitdauer des nachträgl. Stehens bei Zimmertemp.	Trockenhefe mg	Sterine mg	Sterine %
1	Wässerige Verseifung	1¼ Std.	—	218,4	1,46	0,67
	Wässerige Verseifung	1¼ Std.	48 Std.	535,6	4,46	0,83
	Ätherextraktion	—	—	29,9	0,26	0,87
2	Wässerige Verseifung	1 Stde.	—	188,8	2,13	1,13
	Wässerige Verseifung	1½ Std.	48 Std.	195,3	2,64	1,35
	Ätherextraktion	—	—	45,8	0,72	1,58

[32] Ztschr. physiol. Chem., 180, 22 [Fußnote 2] (1929).

kann die LIEBERMANN-BURCHARD'sche Farbreaktion für die stufenphotometrische oder kolorimetrische Bestimmung zur Anwendung gelangen. Da mit Hilfe des PULFRICH-Photometers noch 0,025 mg Ergosterin in 10 ccm Lösung erfaßt werden können, lassen sich bei einer Einwaage von 125 bis 150 mg Trockenhefe Bestimmungen durchführen, deren Werte zwischen 0,17 bis 0,20% (den niedrigsten von uns in Hefen gefundenen Steringehalten) liegen.

Die Farbreaktion von ROSENHEIM-PAGE.

Diese Reaktion diente uns — wie eingangs erwähnt — zur Orientierung über den Ergosterinanteil im Steringemisch von Hefen mit verschieden hohem Lipoidgehalt. Einer allgemeinen Anwendung ist jedoch die von I. H. PAGE ausgearbeitete quantitative Methode[33] auf Grund unserer Erfahrungen noch nicht zugänglich. PAGE hat bei der für Ergosterin (Neosterin[34]) spezifischen Farbreaktion von ROSENHEIM[35] an Stelle von Chloroform die Verwendung von Dichloräthylen vorgeschlagen. Zur genaueren Definition dieses Lösungsmittels wird bemerkt, daß es vorher frisch destilliert und die Fraktion zwischen 55° und 60° angewendet werden soll. Zu 1 ccm einer solchen Lösung wird laut Angabe ½ ccm gesättigte, wäßrige Trichloressigsäure hinzugefügt. Der nach 1¼stündigem Stehen auftretende Farbton wird von PAGE als „rasch entwickeltes Tiefrotviolett" bezeichnet. Diese Reaktion soll den quantitativen Nachweis von Ergosterin bis zu einer Mindestmenge von 0,025 mg in 1 ccm mit Hilfe eines Mikrokolorimeters ermöglichen.

Zunächst muß festgestellt werden, daß das von PAGE verwendete Lösungsmittel durch die bloße Angabe seines Siedebereiches nicht genügend definiert ist. Bei der Nachprüfung fanden wir, daß zu Farbmessungen in Bereichen niedriger Konzentration (bis zu 0,1 mg Ergosterin pro ccm und darunter) nur das Trans-

[33] Biochem. Ztschr., **220**, 420 (1930).

[34] H. WIELAND und M. ASANO, A., **460**, 212 (1928); s. dagg. R. K. CALLOW, Biochem. Journ., **25**, 87 (1931). Über die Einheitlichkeit dieser in geringen Mengen auftretenden Begleitsubstanz des Ergosterins besteht noch keine Klarheit. Nach H. WIELAND und W. M. STANLEY, A., **489**, 31 (1931) entspricht das „Neosterin" kolorimetrisch etwa 80% Ergosterin, während die Auswertung der Absorptionsspektren etwa 90% Ergosterin anzeigt.

[35] O. ROSENHEIM, Biochem. Journ., **23**, 47 (1929).

Isomere des symmetrischen Dichloräthylens[36] brauchbar ist.

Bei Verwendung der Cis-Form für derart geringe Ergosterinmengen entsteht eine kaum merkliche, für Messungen jedenfalls ungeeignete, grüngelbe Färbung. I. H. PAGE scheint ein Gemisch dieser beiden Isomeren benützt zu haben, das infolge des Auftretens einer Mischfarbe, welche ihrerseits wieder von dem Mengenverhältnis der beiden Komponenten abhängt, nicht empfehlenswert erscheint.

Das dritte mögliche Isomere, das asymmetrische Dichloräthylen, wurde von uns nicht geprüft.

Kolorimetrische Messungen.

Proben reinen Ergosterins wurden jeweils in 10 ccm des symmetrischen Trans-Dichloräthylens gelöst, 5 ccm gesättigte, wäßrige Trichloressigsäure hinzugefügt und nach $1^1/_4$stündigem Stehen mit einer ebenso vorbehandelten Standardlösung, die 4.34 mg Ergosterin enthielt, im Kolorimeter verglichen.

Tabelle 9.

Ergosterin mg, eingewogen	Ergosterin mg, gefunden
4,39	4,34
5,58	5,60
6,70	6,94

Aus den Werten der Tabelle 9 ergibt sich, daß für einen unseren Arbeitsbedingungen entsprechenden Konzentrationsbereich das BEER'sche Gesetz hinreichende Gültigkeit besitzen dürfte.

Mit den nach S. 122 hergestellten Ätherextrakten autolysierter Hefeproben wurden nun Ergosterinbestimmungen nach I. H. PAGE durchgeführt und deren Ergebnisse mit den nach LIEBERMANN-BURCHARD erhaltenen Werten verglichen (Tabelle 10).

Aus dieser Gegenüberstellung geht hervor, daß die mittels der ROSENHEIM-PAGE-Reaktion erhaltenen Werte bei den von uns untersuchten Hefen um rund 20% tiefer liegen als die nach LIEBER-

[36] Der Firma Schering-Kahlbaum A. G., Berlin-Adlershof, die uns die erste Probe symm. Trans-Dichloräthylens vom Siedepunkt 59–61° für unsere Versuche überließ, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

Tabelle 10.

Liebermann-Burchard-Reaktion [37]	Rosenheim-Page-Reaktion [37]	Differenz in %
Sterine mg	Ergosterin mg	
2,53	2,04	19,0
2,85	2,30	19,0
3,21	2,50	22,2
3,89	3,11	20,0

MANN-BURCHARD ermittelten Zahlen. Diese Differenz ist offenbar der Anwesenheit anderer Sterine in der Hefe zuzuschreiben[38], die infolge der Spezifität der ROSENHEIM'schen Reaktion kolorimetrisch nicht erfaßt werden. Unsere Ergebnisse stimmen überein mit den Angaben von M. CASTILLE und E. RUPPOL[39], die bei der Untersuchung von 15 verschiedenen Hefearten nach der spektrographischen Methode für Ergosterin Werte fanden, die im Mittel um 21% tiefer lagen als die für die Gesamtsterine gefundenen. Allerdings muß auch bei der Auswertung von Bestimmungen der Hefesterine mittels der Absorptionsspektren berücksichtigt werden, daß dieses Verfahren nicht immer zu einwandfreien Ergebnissen führt. Abgesehen von anderen störenden Begleitsubstanzen kommt als mögliche Fehlerquelle in Betracht, daß auch das Neosterin ein Absorptionsspektrum ähnlich demjenigen des Ergosterins zeigt[40].

Wie sehr die Farbintensität der ROSENHEIM-PAGE-Reaktion von der Vorbehandlung des Ergosterins abhängt, ergab sich aus Versuchen, bei denen Proben der reinen Substanz nach verschiedenartiger Vorgeschichte kolorimetrisch geprüft wurden.

[37] Der ursprüngliche Steringehalt der Hefe, deren Lipoidanreicherung in diesem Falle untersucht wurde, betrug 0,18%. In einzelnen Stadien der Behandlung wurden die folgenden Werte (in Prozenten) gefunden:

nach LIEBERMANN-BURCHARD:	1,7	4,5	5,1
nach ROSENHEIM-PAGE:	1,4	3,6	4,0

Es ergab sich demnach eine mittels zweier kolorimetrischer Methoden feststellbare, gleichsinnige und proportionale Erhöhung des Gehaltes an Gesamtsterinen, bezw. Ergosterin.

[38] Vgl. Fußnoten 4 und 5, S. 120.

[39] Bull. de l'académie royale de médecine de Belgique, Sitzungsbericht vom 28. I. 1933, S. 48.

[40] Vgl. H. WIELAND und G. A. C. GOUGH, A., 482, 36 (1930).

Abnahme des kolorimetrischen Wertes beim Lagern von reinem Ergosterin. Zu einem Ätherextrakt von bekanntem Ergosteringehalt wurde eine gewogene Menge frisch umkristallisierten Ergosterins hinzugefügt.

Im Ätherextrakt:	5,37 mg Ergosterin
Zugesetzt:	5,65 „ „
Summe:	11,02 mg;
nach ROSENHEIM-PAGE gefunden:	11,01 mg.

Bei einem zweiten Versuch wurde ein nicht umkristallisiertes, mehrere Monate im Dunkeln aufbewahrtes, nur gelegentlich ans Tageslicht gebrachtes, schwach gelblich gefärbtes Ergosterin verwendet. Von diesem Präparat wurden 0,98 mg einer entsprechenden Menge (1,11 mg) des gleichen Ätherextraktes zugesetzt wie im obigen Versuch. An Stelle der Summe von 2,09 mg konnten jedoch nach ROSENHEIM-PAGE nur 1,54 mg nachgewiesen werden.

Der hier beschriebene Versuch war zu dem Zwecke angestellt worden, um darüber zu entscheiden, ob die neben dem Ergosterin im Ätherextrakt enthaltenen Stoffe die kolorimetrische Reaktion stören. Dies scheint nach dem zuerst mitgeteilten Versuch nicht der Fall zu sein. Man fand aber bei dieser Gelegenheit, daß die Vorbehandlung des Ergosterins von bedeutendem Einfluß auf den Ausfall der ROSENHEIM-PAGE-Reaktion ist. Dies zeigte sich auch beim Erhitzen von Ergosterin in höhersiedenden Lösungsmitteln sowie mit Alkalien. In solchen Fällen tritt jedoch keine Schwächung, sondern eine Erhöhung der Farbintensität der Reaktion ein, worauf übrigens schon von PAGE in anderem Zusammenhang hingewiesen wurde[41].

Die außerordentliche Empfindlichkeit der ROSENHEIM-PAGE-Reaktion gegenüber äußeren Einflüssen läßt ihre allgemeine Anwendung zur Ergosterinbestimmung trotz des Vorteiles ihrer weitgehenden Spezifität nicht als ratsam erscheinen. Wir haben daher zur Feststellung des Ergosterinanteiles der Gesamtsterine der Hefe mittels der ROSENHEIM-PAGE-Reaktion zwecks Schonung der Substanz immer die Ätherextraktionsmethode angewendet, bei der die wenigsten störenden Einflüsse auf die farbbildenden Gruppen des Ergosterins zu befürchten sind.

Wenn auch bei Farbreaktionen, insbesondere so empfindlichen wie der nach ROSENHEIM-PAGE, niemals alle Fehlerquellen ausgeschaltet werden können, so haben uns doch diese Reaktionen dazu verholfen, mit genügender Genauigkeit die Anreicherung der Sterine und insbesondere des Ergosterins in der Hefe anzuzeigen, bei welchem Vorgang es sich unter den von uns gewählten Bedingungen um Steigerungen des Steringehaltes handelt, die vom Anfangs- zum

[41] Biochem. Ztschr., **220**, 424 oben (1930).

Endstadium mehr als eine Zehnerpotenz betragen. Bei derartigen Verschiebungen fallen die von uns beobachteten Fehler der Bestimmungsmethodik nicht entscheidend ins Gewicht.

Anwendung des Pulfrich-Photometers.

Unsere Versuche, die Reaktion von ROSENHEIM-PAGE als Grundlage der stufenphotometrischen Ergosterinbestimmung[42] zu verwenden, haben bisher zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Als Ursache kommen Fluoreszenzerscheinungen in Betracht. Lösungen von Ergosterin in symmetrischem Trans-Dichloräthylen fluoreszieren: eine Mischung von ½ ccm Trichloressigsäure (gesättigte, wäßrige Lösung) und 1 ccm symmetrischem Trans-Dichloräthylen fluoresziert auch; besonders starke Fluoreszenz aber tritt bei Anwesenheit aller drei Stoffe auf. Die auftretenden Färbungen gehorchen weder dem LAMBERT'schen noch dem BEER'schen Gesetz. Es zeigte sich nämlich, daß die Kurve der an solchen Lösungen gemessenen Extinktionskoeffizienten in keiner Weise, auch nicht innerhalb eines geringen Konzentrationsbereiches, einer geraden Linie nahekommt. Dies war auch nicht bei Verwendung nur einer Schichtdicke zu erreichen. Es folgt daraus, daß auch bei Ausschaltung der durch das LAMBERT'sche Gesetz geforderten Proportion eine für Meßzwecke geeignete Kurve nicht zu erzielen war. Das Fluoreszenzlicht, welches im gesamten zur Messung gelangenden Bereich die Rolle eines additiven Faktors spielt, steigt bei geringen Konzentrationen in einem anderen Verhältnis zur Konzentration an als die entstehende Farbe, bei höheren Konzentrationen jedoch vermag es infolge der gesteigerten Absorptionsfähigkeit der Eigenfärbung der Lösung in immer geringerem Maße zur Geltung zu kommen. Die graphische Darstellung der Wechselwirkung dieser beiden Faktoren — Eigenfarbe und Fluoreszenzlicht — ergibt eine S-förmige Kurve für die Extinktionskoeffizienten.

Die Messungen wurden weiterhin noch durch die hochgradige

[42] Da die Verdünnung mit dem Lösungsmittel infolge der geringen Mischbarkeit mit der wäßrigen Trichloressigsäure begrenzt ist, waren wir gezwungen, die Messungen jeweils immer mit 1 ccm Ergosterinlösung durchzuführen. Die Firma Carl Zeiss, Jena, hat uns zu diesem Zweck in liebenswürdiger Weise die zu Messungen mit Mikroküvetten nötige Adaption des PULFRICH-Photometers zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

Unbeständigkeit der Lösungen von Ergosterin in Dichloräthylen wesentlich erschwert. Es konnten innerhalb 36 Stunden Änderungen bis zu 20% beobachtet werden, und zwar in dem Sinn, daß die Absorptionsfähigkeit der Färbung im Bereich des verwendeten Filters S 61 jeweils zunahm. Eine Erschwernis lag überdies darin, daß nach der von PAGE angegebenen Zeit von $1^1/_4$ Stunden durchaus keine konstante Lichtdurchlässigkeit erreicht werden konnte. Innerhalb von 5 bis 10 Minuten (ein Intervall, das zur langen Zeit des Stehens kaum in Betracht kommt), fiel die Lichtdurchlässigkeit um durchschnittlich 10% ab. Die hier genannten Gründe haben vielleicht zum Teil auch die nur beschränkte Anwendbarkeit der ROSENHEIM-PAGE-Reaktion für kolorimetrische Zwecke zur Folge.

Auf die ROSENHEIM-PAGE-Reaktion und ihre Anwendbarkeit für Messungen mit Hilfe des PULFRICH-Photometers wollen wir demnächst ausführlicher zurückkommen.

Zusammenfassung.

1. Zwecks Bestimmung der Gesamtsterine sowie des Ergosterins in Hefen verschieden hohen Lipoidgehaltes wurden zwei kolorimetrische, eine gravimetrische sowie eine neu ausgearbeitete stufenphotometrische Methode miteinander verglichen.

2. Für die Bestimmung der Gesamtsterine hat sich die LIEBERMANN-BURCHARD'sche Farbreaktion als Grundlage für Messungen mit dem Kolorimeter oder dem PULFRICH-Photometer als besonders geeignet erwiesen.

3. Der Ergosterinanteil im Steringemisch der Hefe läßt sich mittels der ROSENHEIM-PAGE-Reaktion auf kolorimetrischem Wege annähernd bestimmen, wenn die Freilegung der Sterine aus dem Zellmaterial unter besonderer Schonung vorgenommen wird.

4. Die Vorbehandlung der Hefe vor der quantitativen Bestimmung der Sterine wird auf Grund unserer vergleichenden Untersuchungen am besten nach vorangegangener Autolyse in der Mikroextraktionsapparatur von GORBACH durchgeführt.

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. HANS LIEB für das fördernde Interesse, das er unseren Arbeiten entgegenbringt, unseren wärmsten Dank aussprechen.

Sammelreferat.

Mikrobestimmung des Nickels und Kobalts.

Von

Z. Stary.

Prag.

(Eingelangt am 15. März 1934.)

I.

Die elektrolytische Abscheidung des elementaren Nickels ist verhältnismäßig leicht ausführbar und wird auch in der Mikroanalyse oft verwendet. Die Methodik der elektrolytischen Nickelbestimmung ist naturgemäß parallel mit der elektrolytischen Kobaltbestimmung entwickelt worden (s. d.). Auch hier hat sich die Verwendung flüssiger Metallkathoden[1] gut bewährt. In den letzten Jahren wurden die Fehlerquellen der elektrolytischen Nickelbestimmung wiederholt untersucht[2].

Für die Mikroanalyse ist namentlich die Schaffung und Erprobung einer geeigneten Elektrolysenapparatur für die Bestimmung von Nickelspuren in großen Mengen von Salzlösungen und anderseits auch für die Bestimmung kleiner Nickelmengen in geringen Flüssigkeitsmengen[3] von Bedeutung. Von A. Okáč[4] ist die elektrolytische Mikrobestimmung des Nickels besonders eingehend unter-

[1] W. Moldenhauer, K. F. A. Ewald und O. Rott, Ztschr. angew. Chem., **42**, 331 (1929). H. Paweck und W. Stricks, Ztschr. analyt. Chem., **79**, 122 (1930).

[2] W. Moldenhauer, Ztschr. angew. Chem., **39**, 640 (1926). C. Marie und J. Berthelot, Compt. rend. Acad. Sciences, **183**, 793 (1926). P. K. Frölich. Transact. Amer. Electr. Soc., **46**, durch C., **1924**, II, 2700, Analyst, **50**, 224, 444 (1925).

[3] B. L. Clarke und H. W. Hermance, Journ. Amer. chem. Soc., **54**, 877 (1932).

[4] A. Okáč, Ztschr. analyt. Chem., **88**, 189, 431 (1932); **89**, 106 (1932).

sucht worden. Ist Nickel und Kobalt gleichzeitig anwesend, so werden beide Metalle zunächst gemeinsam an der Kathode abgeschieden, die Abscheidung sodann in Säure gelöst; das Nickel wird mit Dimethylglyoxim gefällt, abfiltriert und gewaschen, die Fällung wird mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd zersetzt und aus dieser Lösung das Nickel neuerlich elektrolytisch abgeschieden. Ist die Elektrolyse aus einer sehr stark verunreinigten Lösung erfolgt, so kann man das ausgeschiedene Metall durch Stromumkehr wieder in Lösung bringen und erst aus der auf diese Weise erhaltenen, gereinigten Lösung definitiv zur Abscheidung bringen.

Für die Bestimmung der kleinen, in der Ackererde vorkommenden Nickelmengen ist von G. BERTRAND und M. MOKRAGNATZ[5] die Wägung als Oxyd verwendet worden. Die auch für die Mikrobestimmung des Kobalts geeignete Fällung als Thiocyanathydrazinverbindung kann auch zur Bestimmung des Nickels Anwendung finden und gibt nach Angabe von P. SARKAR und B. RAY[6] schon bei sehr verdünnten Lösungen (in der Größenordnung von 10^{-5} g Metall in 1 ccm Lösung brauchbare Resultate).

Die wichtigste Methode zur gravimetrischen Nickelbestimmung ist auch in der Mikroanalyse die Fällung mit Dimethylglyoxim. Nach J. KASSLER[7], der die Methode für die Analyse kleiner Mengen (zirka 5 mg) Stahl ausgebaut hat, fällt man in ammoniakalischer Lösung nach Zusatz von Ammonnitrat, filtriert im Filtrierstäbchen, wäscht mit 20%igem Alkohol und trocknet bei 110°. Die Bestimmung kleiner Mengen Nickel in Erzen gelingt bei Fällung mit Dimethylglyoxim in zitronensaurer Lösung auch in Gegenwart größerer Mengen anderer Kationen (Fe, Al, Co, Mg) (H. F. HARWOOD und L. L. THEOBALD[7]).

Da in großem Überschuß vorhandenes Kobalt die Reaktion stört, wird man, wenn es sich um die Bestimmung kleiner Nickelmengen in Gegenwart von viel Kobalt handelt, das von F. FEIGL und H. J. KAPULITZAS[8] angegebene Verfahren einhalten. Hierbei wird

[5] G. BERTRAND und M. MOKRAGNATZ, Compt. rend. Acad. Sciences. **175**, 113 (1922); **179**, 1566 (1924).

[6] P. B. SARKAR und B. K. D. RAY, Journ. Ind. Chem. Soc., **7**, 251 (1930).

[7] J. KASSLER, Mikrochemie, EMICH-Festschrift, 170 (1930); H. F. HARWOOD und L. S. THEOBALD, Analyst, **58**, 673 (1933); C., **1934**, I, 1359.

[8] F. FEIGL und H. J. KAPULITZAS, Ztschr. analyt. Chem., **82**, 417 (1930).

das Kobaltsalz in komplexes Kobaltcyanid übergeführt, das gegen Formaldehyd beständig ist, während die beim gleichen Vorgang gebildete komplexe Nickelcyanidverbindung durch Formaldehyd in Nickelcyanid übergeführt wird, das sich durch Dimethylglyoxim zur Fällung bringen läßt. H. T. Bucherer und F. W. Meier[9] empfehlen die Fällung mit Dimethylglyoxim in essigsaurer natriumacetathaltiger Lösung. Erinnert sei hier auch an den Vorschlag von J. Dick[10], den Nickelniederschlag durch Waschen mit wasserfreiem Alkohol und Äther zu trocknen und dann sofort nach Abdampfen des Äthers zur Wägung zu bringen. Die Eignung dieses Verfahrens für die Behandlung der Nickelfällung mit Dimethylglyoxim ist neuerdings auch von A. A. Wassiljew und A. K. Sinkowskaja[11] bestätigt worden.

Die Dimethylglyoximmethode ist nach F. G. Germuth[12] gerade für die Bestimmung kleiner Nickelmengen besonders geeignet. Neben der obenerwähnten praktischen Anwendung für die Mikroanalyse des Stahls (J. Kassler, a. a. O.) ist die Dimethylglyoximmethode in den letzten Jahren auch für die Bestimmung des Nickels in Messing[13], in Zahngoldlegierungen[14], verwendet und für die Bestimmung sehr geringer Nickelspuren in Ölen erprobt worden[15]. Die Fällung des Kupfers mit Salicylaldoxim[15a] eignet sich insbesondere zur Trennung des Nickels vom Kupfer.

Von den volumetrischen Bestimmungsverfahren des Nickels ist die cyanometrische Titration, die in den letzten Jahren namentlich in ihrer elektrometrischen Form studiert worden ist[16],

[9] H. T. Bucherer und F. W. Meier, Ztschr. analyt. Chem., **89**, 161 (1932).

[10] J. Dick, Ztschr. analyt. Chem., **77**, 352 (1929).

[11] A. A. Wassiljew und A. K. Sinkowskaja, Ztschr. analyt. Chem., **89**, 262 (1932).

[12] F. G. Germuth, Chemist-Analyst, **19**, 4 (1930).

[13] C. C. D., Metal. Ind., **27**, 427 (1925).

[14] W. H. Swanger, vgl. C., **1926**, II, 2933.

[15] R. Lukas und Fr. Grassner, Mikrochemie, Emich-Festschrift, 197 (1930).

[15a] H. L. Riley, Journ. chem. Soc. London, 1933, 895; S. Astin und H. L. Riley, Journ. chem. Soc. London, 1933, 314.

[16] T. Heczko, Ztschr. analyt. Chem., **78**, 325 (1929); W. Bohnholtzer, Ztschr. analyt. Chem., **87**, 401 (1932); S. Glasstone und J. C. Speakman, Analyst, **55**, 93 (1930). Über die potentiometrische Titration von Nickelsalzen mittels Ferrocyankalium vgl. J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu, Bul. chim. pura apl. Soc. romana Stiinte, **34**, 71 (1931); C., **1933**, II, 1221.

auch für die Bestimmung sehr kleiner Nickelmengen geeignet (J. KASSLER[7]). Eine mikroazidimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Nickelmengen, die im letzten Jahre von J. V. DUBSKÝ und E. HAUER[16a] in dieser Zeitschrift mitgeteilt worden ist, beruht auf der Zersetzung des unlöslichen Nickelsalzes des Dicyandiamidins mit n/10-Salzsäure.

Auch für die kolorimetrische Bestimmung des Nickels ist, wie schon oben erwähnt, die Fällung mit Dimethylglyoxim vorgeschlagen worden. G. BERTRAND und M. MACHEBOEUF[17] schätzen auf diesem Wege noch Nickelmengen von 0,002 mg. Die Fällung wird hierbei in Chloroform gelöst, das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und der Rückstand mit einer analog vorbehandelten Standardskala bekannter Nickelmengen verglichen[17]. V. P. OCHOTIN und A. P. SYTSCHOFF[17] schlagen die Kolorimetrierung des in Äther stabil suspendierten Dimethylglyoximniederschlages vor (Kollodium als Schutzkolloid). M. F. BALFE und H. PHILLIPS verwenden die Fällung mit Dimethylglyoxim zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Nickelmengen in Gerbbrühen[18]. Die von G. DENIGÈS[19] angegebene Farbreaktion, die zahlreiche Schwermetalle mit Formol geben, läßt sich ebenfalls zu einer einfachen kolorimetrischen Bestimmung des Nickels verwenden.

Außerordentlich empfindlich ist auch die Farbreaktion mit Kaliumdithiooxalat, die zuerst von L. T. FAIRHALL[19] zur kolorimetrischen Mikrobestimmung des Nickels verwendet worden ist. J. H. YOE und F. H. WIRSING[20] haben in neuerer Zeit diese Farbreaktion einer genauen Untersuchung unterzogen, und zwar mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendbarkeit für kolori-

[16a] J. V. DUBSKÝ und E. HAUER, Mikrochemie, **XII**, 321 (1933).

[17] G. BERTRAND und M. MACHEBOEUF, Compt. rend. Acad. Sciences, **180**, 1380 (1926); **182**, 1305, 1504 (1926). V. P. OCHOTIN und A. P. SYTSCHOFF, Ztschr. analyt. Chem., **90**, 109 (1932); vgl. auch die kombinierte elektrolytisch-kolorimetrische Methode von A. GLAZUNOV und J. KŘIVOHLAVÝ, Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, **161**, 373 (1932).

[18] M. F. BALFE und H. PHILLIPS, Journ. Int. Soc. Leather Trades-Chemists, **16**, 194 (1932).

[19] L. T. FAIRHALL, Journ. Ind. Hyg., **8**, 528 (1926). G. DENIGÈS, Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux, **70**, 101, 106 (1932).

[20] J. H. YOE und F. H. WIRSING, Journ. Amer. chem. Soc., **54**, 1866 (1932); vgl. auch C. F. MILLER, Chemist-Analyst, **22**, 6 (1933); vgl. C., **1934**, I, 1359.

metrische Zwecke. Die Farblösung folgt dem BEER'schen Gesetz. Am besten kolometrierbar sind nach J. H. YOE und F. H. WIRSING Lösungen, die zirka 0,01 mg Nickel im Kubikzentimeter enthalten, doch geben noch Nickelkonzentrationen in der Größenordnung von 0,00001 mg im Kubikzentimeter eine merkliche Verfärbung. Aluminium und die Erdalkalimetalle stören nicht, dagegen stören die meisten Schwermetalle, insbesondere Eisen und Kobalt.

Die von F. FEIGL[21] angegebene Farbreaktion des Nickels mit Dimethylglyoxim und Bleiperoxyd in alkalischer Lösung läßt sich auch zur kolorimetrischen Mikrobestimmung des Nickels verwenden. A. P. ROLLET[22] empfiehlt hierzu an Stelle von Bleiperoxyd Alkali-, bezw. Ammoniumhypobromit. Kobalt und Kupfer stören bei dieser Farbreaktion, das Kobalt wird daher in komplexes Cyanid übergeführt. Der Ablesungsfehler beträgt nach A. P. ROLLET bei Konzentrationen von 0,001 bis 0,01 mg pro Kubikzentimeter weniger als 5%. Mit kleinen Modifikationen (Oxydation mit Hypochlorit und ähnlichem) hat sich die Methode auch zur Mikroanalyse des Stahls als geeignet erwiesen (B. J. JONES[23]).

Zur Bestimmung der in pflanzlichen und tierischen Geweben vorkommenden äußerst geringfügigen Nickelspuren haben neben einzelnen der obenerwähnten kolorimetrischen Methoden auch spektrographische Methoden eine gewisse Bedeutung erlangt. Nach H. M. FOX und H. RAMAGE[24] wird zu diesem Zwecke tierisches Gewebe nach vorherigem Trocknen im Achatmörser verrieben, in aschefreies Filterpapier verpackt und vor dem Spalt des Quarzspektrographen verbrannt; die Standardlösungen werden parallel behandelt. Von P. DUTOIT und CHR. ZBINDEN[25] liegen spektrographische Bestimmungen des Nickels in menschlichen Geweben vor. Weitere Studien über die spektralanalytische Schätzung des Nickels und anderer Metalle siehe unter anderen bei R. MANNKOPF und CL. PETERS[26] und insbesondere bei F. TNOYMAN und A. HARVEY[26].

[21] F. FEIGL, Ber. d. D. chem. Ges., **57**, 758 (1924); Ztschr. analyt. Chem., **66**, 176 (1925).

[22] A. P. ROLLET, Compt. rend. Acad. Sciences, **183**, 212 (1926).

[23] B. J. JONES, Analyst, **54**, 582 (1929).

[24] H. M. FOX und H. RAMAGE, Nature, **126**, 682 (1931).

[25] P. DUTOIT und CHR. ZBINDEN, Compt. rend. Acad. Sciences, **190**, 172 (1930).

[26] R. MANNKOPF und CL. PETERS, Physikal. Ztschr., **70**, 444 (1931); F.

II.

Für die gravimetrische Bestimmung des Kobalts kommt zunächst die Wägung als metallisches Kobalt in Betracht, das entweder durch elektrolytische Abscheidung oder durch Fällung des Oxyds mit nachfolgender Reduktion im Wasserstoffstrom isoliert werden kann. Die elektrolytische Abscheidung des Kobalts als Metall, die in den letzten Jahren auch in der Makroanalyse vielfach modifiziert worden ist[27], hat sich auch für mikroanalytische Zwecke gut bewährt (A. Okáč[28]). Die Abscheidung erfolgt zweckmäßig an einer Platindrahtnetzkathode und ist bei der von A. Okáč[28] angegebenen Anordnung nach 15 Minuten quantitativ beendet. Ist neben Kobalt auch Nickel in der Lösung vorhanden, so werden zunächst beide Metalle gemeinsam an der Kathode abgeschieden, hierauf mit Salpetersäure zur Lösung gebracht, das Nickel mit Dimethylglyoxim gefällt, der Überschuß des Fällungsmittels im Filtrat mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd zerstört und das Kobalt neuerlich elektrolytisch abgeschieden.

Andere für die Makroanalyse bestimmte und in neuerer Zeit viel diskutierte Verfahren der gravimetrischen Kobaltbestimmung, so die Reduktion des Oxyds zu Metall im Wasserstoffstrom[29], die Wägung als Oxyd nach vorheriger Fällung als Naphtholverbindung[30] oder die Wägung als Sulfat (eventuell nach vorheriger Fällung als

Twyman und A. Harvey, Journ. Iron Steel Inst., **126**, 397 (1932); vgl. C., **1934**, I, 252.

[27] E. Schiffer, Stahl und Eisen, **47**, 1569 (1927). Vgl. C., **1927**, II, 2514. — S. G. Liversedge, Quart. Journ. Pharmac. Pharmakol., **3**, 482 (1930). Vgl. C., **1931**, I, 822. — H. Paweck und W. Stricks, Ztschr. analyt. Chem., **79**, 123 (1930). — J. Guzman, Anales Soc. Esp. Fisica Quim., **30**, 433 (1932). Vgl. C., **1932**, II, 3276. — D. H. Brophy, Ind. Engin. Chem. Anal. Ed., **3**, 363 (1931). Vgl. C., **1932**, I, 1123.

[28] A. Okáč, Ztschr. analyt. Chem., **88**, 189 (1932); **88**, 43 L (1932).

[29] Vgl. z. B. M. M. Haring und M. Leatherman, Journ. Amer. chem. Soc., **52**, 5135 (1930). Vgl. C., **1931**, I, 1794.

[30] C. C. D., Metal Ind., **27**, 427 (1925). Vgl. C., **1926**, I, 1240. Desgl. die Fällung mit Anthranilsäure (vgl. H. Funk und M. Ditt, Ztschr. analyt. Chem., **93**, 241 [1933]) und mit Dinitrosoresorcin (W. R. Ordorff und M. L. Nicholls, Journ. Amer. chem. Soc., **45**, 1439 [1923], sowie O. Tomíček und K. Komárek, Ztschr. analyt. Chem., **91**, 90 [1932]).

Rubeanat[31]) haben für die Mikroanalyse bisher keine oder zumindest keine nennenswerte Bedeutung erlangt. Dagegen ist die Bestimmung kleiner Kobaltmengen (von 0,15 mg an) durch Fällung als Phosphat bereits erprobt (R. STREBINGER und J. POLLAK[32]). Hierbei wird das gefällte Kobaltphosphat im Mikro-Neubauer-Tiegel abfiltriert und als Pyrophosphat gewogen. (Über die vorgeschlagene direkte Bestimmung als Kobaltammoniumphosphat vgl. J. DICK[33].) Zur Mikrobestimmung des Kobalts in der Ackererde fällen G. BERTRAND und M. MOKRAGNATZ[34] mit Kaliumnitrit und wägen nach der Trennung vom Kaliumsalz, nach Trocknen und Glühen das Oxyd. Zu erwähnen wäre ferner die Fällung des Kobalts als Thiocyanathydrazinverbindung, die nach P. B. SARKAR und D. K. DATTA RAY auch in sehr verdünnten Kobaltlösungen 0,01 mg/ccm brauchbare Werte ergibt[35].

Titrimetrische Methoden haben für die Mikrobestimmung des Kobalts bisher nur wenig Verwendung gefunden, obwohl die Methoden zur volumetrischen Mikrobestimmung des Kobalts in anderem Zusammenhang in der Mikrochemie längst ausgearbeitet sind und teilweise sogar eine erhebliche praktische Bedeutung erlangt haben[36]. Namentlich die volumetrische Mikrobestimmung der komplexen Kaliumkobaltinitritverbindung, die zum Zwecke der Mikrobestimmung des Kaliums viel verwendet wird, wäre an dieser Stelle hervorzuheben. Mit Hinblick auf die Bestimmbarkeit des Kobalts als Oxalat[37] wäre auch auf die zahlreichen für die Mikrocalciumbestimmung bereits ausgearbeiteten Methoden zur manganometrischen Mikrotitration der Oxalsäure hingewiesen.

---

[31] P. RAY und R. M. RAY, Quart. Journ. Ind. Chem. Soc., **3**, 118 (1926). Vgl. C., **1926**, II, 2158.

[32] R. STREBINGER und J. POLLAK, Mikrochemie, **IV**, 15 (1926).

[33] J. DICK, Ztschr. analyt. Chem., **82**, 401 (1930).

[34] G. BERTRAND und M. MOKRAGNATZ, Compt. rend. Acad. Sciences, **175**, 112 (1922).

[35] P. B. SARKAR und D. K. DATTA-RAY, Journ. Ind. Chem. Soc., **7**, 251 (1930).

[36] Vgl. F. HAUROWITZ, Mikrochemie, **VIII**, 187 (1930); vgl. ferner A. A. WASSILJEW, Ztschr. analyt. Chem., **78**, 439 (1929). — G. A. BARBIERI, Atti R. Acad. Lincei, Roma (Rend.) (6), **8**, 405 (1928). Vgl. auch C. NIKOLOW, Przemysl Chem., **17**, 46 (1933); C., **1933**, I, 3473.

[37] Vgl. I. REDRUT und L. HAUSS, Bull. Soc. Chim. Belg., **41**, 104 (1932). Vgl. C., **1932**, II, 96.

Durch die intensive Färbung vieler seiner Verbindungen erscheint das Kobalt für die kolorimetrische Mikrobestimmung geradezu prädestiniert. Kobaltlösungen in der Konzentration von 0,4 bis 1.0 mg/ccm können sehr bequem als Sulfat kolorimetriert werden (W. HEINZ[38]), wenn man es nicht vorzieht, die vorliegende Substanzmenge in eine intensiver gefärbte Verbindung überzuführen. Die kolorimetrische Bestimmung des Kobalts in stark salzsaurer Lösung (F. LEBERMANN[39], DELAVILLE[40]) ist bereits bei 0,02 mg ccm möglich (W. HEINZ[38]), erfordert aber zur Erzielung gleicher Farbentöne sehr hohe und annähernd gleiche Salzsäurekonzentration von Vergleichslösung und Versuchslösung. Auch die auf Zusatz von Ferricyankalium in weinsaurer (M. E. BERTRAND[41]) oder ammoniakalischer Lösung (W. J. AGNEW[42]) auftretende Farbreaktion kann zur kolorimetrischen Bestimmung des Kobalts dienen. (Empfindlichkeit in ammoniakalischer Lösung 0,002 mg ccm.) Etwa anwesende Kupfer- und Nickelsalze werden nach dem Vorgang von M. E. BERTRAND[41] mit KCN entfärbt. Ferner ist die intensive Rotfärbung mit Na_2O_2 und NH_3 (B. S. EVANS[43]) oder besser H_2O_2 und NH_3 (W. HEINZ) zur Bestimmung kleiner Kobaltmengen (0,04 bis 0,2 mg/ccm) geeignet. Ebenso empfindlich ist nach A. BLANCHETIERE und J. M. PIRLOT[44] die Farbreaktion mit $KHCO_3$ und H_2O_2. Das hierbei entstehende trübe Kobalthydroxyd ist innerhalb der Konzentrationen von 0,05 bis 0,4 mg ccm gut kolometrierbar. Auch die von P. FALCIOLA[45] für den qualitativen Nachweis des Kobalts angegebene Reaktion mit Natriumbisulfit und NH_3 läßt sich nach W. HEINZ (a. a. O.) gut für die Mikrobestimmung des Kobalts verwenden. Bei Verwendung eines Kompensationskolori-

---

[38] W. HEINZ, Ztschr. analyt. Chem., **78**, 427 (1929).

[39] F. LEBERMANN, Biochem. Ztschr., **150**, 548 (1924).

[40] M. DELAVILLE, Compt. rend. Soc. Biol., **101**, 1082 (1929). Vgl. C., **1930**, I, 2927.

[41] M. E. BERTRAND, Bull. Soc. Chim. Belg., **38**, 364 (1929). Vgl. C., **1930**, I, 2772.

[42] W. I. AGNEW, Analyst, **53**, 31 (1927). Vgl. C., **1928**, I, 1794.

[43] B. S. EVANS, Analyst, **50**, 389 (1925). Vgl. C., **1925**, II, 2282.

[44] A. BLANCHETIERE und J. M. PIRLOT, Compt. rend. Soc. Biol., **101**, 858 (1929). Vgl. C., **1930**, I, 2596.

[45] P. FALCIOLA, Giorn. di chim. ind. appl., **8**, 612 (1926). Vgl. C., **1927**, I, 1711.

meters können auch Störungen durch anwesende Nickel- und Chromsalze ausgeschaltet werden.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Kobalt wird von K. Agte, H. Becker-Rose und G. Hyne[46] ferner die Rhodanreaktion (mit Ausschüttelung in Amylalkohol) empfohlen, eine Methode, die in neuerer Zeit namentlich von E. S. Tomula[47] genauer studiert worden ist. Der Zerfall des Rhodanids und das dadurch bewirkte Verblassen der Reaktion wird durch Zusatz von Methyl- oder Äthylalkohol, insbesondere aber durch Zusatz von Aceton weitgehend behindert. An Stelle der Ausschüttelung mit Amylalkohol oder Äther kann der gefärbten Lösung daher Methyl- oder Äthylalkohol zugesetzt werden, noch günstiger wirkt der Zusatz von Aceton. Anwesenheit von Nickel in geringer Menge stört nicht, wenn mit geeigneten Lichtfiltern gearbeitet wird. Auf diesem Wege sind noch Kobaltlösungen in der Konzentration von 0,04 bis 1,2 mg/ccm kolorimetrierbar.

Die rotbraune Fällung mit α Nitroso β Naphthol kann bei kolloidaler Verteilung in der Lösung[48] ebenfalls zur kolorimetrischen Bestimmung des Kobalts dienen. Im allgemeinen wird man jedoch die Kolorimetrierung trüber Lösungen dort, wo andere Verfahren zur Verfügung stehen, wohl lieber vermeiden[49].

Kobaltmengen in der Größenordnung von Zehntelmilligrammen können ferner mit Hilfe des roten Farbstoffes, den sie mit dem Nitrosoderivat des Natrium-2, 3, 6 β-naphtholdisulfonats in salpetersaurer Lösung geben, kolorimetrisch bestimmt werden. Da die Salpetersäure die analogen Farbstoffe, die mit dem Reagens aus Ni, Fe, Zn und Co-Salzen entstehen, zerstört, kann das Verfahren auch in Gegenwart dieser Schwermetalle durchgeführt werden, wodurch sich umständliche Trennungsverfahren erübrigen[50].

---

[46] K. Agte, H. Becker-Rose und G. Hyne, Ztschr. angew. Chem., **38**, 1121, (1925).

[47] E. S. Tomula, Ztschr. analyt. Chem., **83**, 6 (1931). Suoman Kemistilehti, 2, 172 (1929). Vgl. C., **1931**, I, 2512; **1931**, II, 2036.

[48] Chem. Age, **26**, 459 (1932). Vgl. C., **1932**, II, 410. Vgl. ferner J. S. Mc. Harque, Journ. Agric. Research, **30**, 193 (1925).

[49] C. Brenner, Helv. chim. Acta, **3**, 90 (1920). Ztschr. analyt. Chem., **60**, 33 (1931).

[50] F. J. Stare und C. A. Elvehjem, Journ. biol. Chem., **99**, 475 (1933).

Schon sehr kleine Mengen Kobalt (0,01 bis 0,1 mg) geben ferner mit Dimethylglyoxim in ammoniakalischer Lösung eine gut kolorimetrierbare Gelbfärbung (G. BERTRAND und M. MACHEBOEUF[51]) Nach Fällung des Nickels mit Dimethylglyoxim wird das Filtrat eingedampft, erhitzt, in Salzsäure gelöst. nach neuerlichem Eindampfen in Wasser aufgenommen, schließlich mit der alkoholischen Dimethylglyoximlösung und Ammoniak versetzt.

Von L. MICHAELIS[52] ist für die kolorimetrische Bestimmung sehr geringer Kobaltmengen die oxydierte komplexe Cysteinverbindung des Kobalts in Vorschlag gebracht worden. Eisen. Kupfer, Mangan stören auch im großen Überschuß bei diesem Verfahren nicht, auch Nickel ist — selbst in äquimolaren Mengen — ohne Einfluß auf die Farbreaktion. Bestimmbar sind Kobaltmengen in der Größenordnung von 0,025 bis 5,0 mg.

Über die spektrographische Kobaltbestimmung vgl. P. DUTOIT und CHR. ZBINDEN[53].

---

[51] G. BERTRAND und M. MACHEBOEUF, Compt. rend. Acad. Sciences, **180**, 1993 (1925).

[52] L. MICHAELIS, Journ. biol. Chem., **83**, 367 (1930).

[53] P. DUTOIT und CHR. ZBINDEN, Compt. rend. Acad. Sc., **190**, 172 (1930).

BÜCHERSCHAU.

Stereochemie. Von K. FREUDENBERG. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse Grundlagen und Probleme. 4.—7. Lieferung. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1932—1933.

In den ersten drei Lieferungen dieses Werkes ist die „Allgemeine und physikalische Stereochemie" behandelt worden[1]; die nun zur Besprechung vorliegenden Lieferungen 4 bis 7 haben die „Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen" zum Inhalt. Einleitend bespricht F. EBEL die Grundprinzipien der Tetraedertheorie von VAN'T HOFF und LE BEL und gibt anschließend eine kurzgefaßte, sehr klare Übersicht über die mittels physikalischer Methoden gewonnenen Beweise für diese grundlegende Theorie. In dem nächsten, viel umfangreicheren Abschnitt behandelt derselbe Autor das große Gebiet der „Isomerieerscheinungen"; EBEL gibt zunächst einen Überblick über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der optischen Antipoden und der Razemate sowie über die Methoden zur Darstellung optisch aktiver Verbindungen; besonders verwiesen sei auf eine sehr wertvolle tabellarische Zusammenstellung, in welcher sämtliche bisher durchgeführten Spaltungen von Razemverbindungen in Antipoden samt den dazugehörigen Literaturstellen verzeichnet sind. Sehr ausführlich werden die Diastereomerieerscheinungen bei aliphatischen und cyklischen Verbindungen besprochen; den Abschluß dieses Abschnittes bildet eine recht umfassende Darstellung der bei Äthylenverbindungen auftretenden Isomerieerscheinungen (Cis-Trans-Isomerie) und ihre Deutung mittels klassischer und quantenmechanischer Vorstellungen.

In dem nächstfolgenden Abschnitt beschäftigt sich K. FREUDENBERG mit den „konfigurativen Zusammenhängen optisch aktiver Verbindungen". Zunächst legt er die prinzipiellen Grundlagen der Schreibweise von Konfigurationsformeln in der Papierebene dar, dann werden die verschiedenen Verfahren zur Konfigurationsbestimmung besprochen, sowohl die rein chemischen Methoden wie solche, die auf optischem Vergleich beruhen; die letzteren haben durch die grundlegenden Arbeiten von K. FREUDENBERG und W. KUHN neuerdings auch eine theoretische Begründung erhalten. Die kritische Einstellung, mit der FREUDENBERG zu den Ergebnissen der Konfigurationsforschung Stellung nimmt, macht seine Darstellung besonders wertvoll.

Eine durchaus originelle Note trägt der folgende, von A. WASSERMANN verfaßte Abschnitt über „Physikalische Eigenschaften und Konfiguration geometrisch isomerer Äthylenkörper". Die zwischenmolekularen Kräfte von cis-trans-isomeren Verbindungen (Schmelzwärme, Lösungswärme, Solvatationswärme, Verdampfungs-

[1] Siehe Besprechung in Mikrochemie, **XII**, 276 (1932), und **XIII**, 277 (1933).

wärme usw.) sowie deren zwischenatomaren Kräfte (Verbrennungswärme, Raman-Spektrum) werden zur Konfiguration in enge Beziehung gesetzt und in dieser Hinsicht ausgedeutet.

Einige organische Chemiker haben sich in den letzten Jahren sehr erfolgreich mit denjenigen Asymmetrieerscheinungen beschäftigt, die nicht auf das Vorhandensein von Kohlenstoffatomen mit vier verschiedenen Substituenten, sondern auf „molekulare Asymmetrie" zurückzuführen sind. Eine sehr klare Übersicht über sämtliche diesbezügliche Untersuchungen gibt R. KUHN im vorliegenden Werke. Zunächst werden diejenigen Verbindungen behandelt, deren Asymmetrie auf das Vorhandensein von zwei Ringsystemen zurückzuführen ist, die verschiedenen Ebenen angehören (Allene und Spirane), und anschließend solche Verbindungen, deren Isomerie auf Einschränkung der freien Drehbarkeit einer einfachen Kohlenstoffverbindung beruht (ortho-substituierte Diphenylderivate).

Das nächste, von F. EBEL verfaßte Kapitel führt den Titel: „Umlagerungen von Äthankörpern"; EBEL erörtert die in den letzten Jahren besonders aktuelle Frage, ob die Äthanverbindung frei drehbar ist oder nicht, und unterzieht das diesbezügliche experimentelle Material einer eingehenden kritischen Besprechung.

In sehr instruktiver Weise behandelt TH. WAGNER-JAUREGG die „sterischen Umlagerungen am asymmetrischen Kohlenstoffatom". In diesem Abschnitt werden die Razemisierungserscheinungen an Verbindungen mit einem sowie mit mehreren Asymmetriezentren besprochen. Als besonders gelungen kann die Darstellung der WALDEN'schen Umkehrung bezeichnet werden, in dem WAGNER-JAUREGG eine besonders übersichtliche Zusammenstellung des diesbezüglichen Tatsachenmaterials und der bisherigen Deutungsversuche dieses sehr interessanten Phänomens bringt, an dessen Erforschung er sich bekanntlich durch erfolgreiche Experimentaluntersuchungen beteiligt hat.

In einem Abschnitt über „Cis-Trans-Umlagerungen der Äthylenkörper" unternimmt R. KUHN den Versuch, die Cis-Trans-Umlagerungen ungesättigter Verbindungen auf die Verschiebbarkeit der Elektronen der Doppelbindung zurückzuführen; diese Verschiebung wird nach KUHN durch die Nahewirkung paramagnetischer Reagenzien verursacht.

Den Abschluß der „Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen" bildet eine von H. BROCKMANN verfaßte Abhandlung über „das biologische Verhalten stereoisomerer Verbindungen". Die Einteilung des umfangreichen Stoffgebietes nimmt BROCKMANN so vor, daß er zunächst diejenigen Verbindungen behandelt, die auf Grund ihrer Konfiguration im Verlaufe von Stoffwechselprozessen verschieden verändert werden, und anschließend solche Stoffe, deren stereoisomere Formen verschiedene Wirkung auf Nerven ausüben. BROCKMANN hat es erstmalig unternommen, das diesbezügliche Tatsachenmaterial zusammenzustellen, weshalb dieser Abschnitt auch für Biologen besonderes Interesse besitzt. A. BONDI.

Elektrophorese, Elektroosmose und Elektrodialyse in Flüssigkeiten. Von P. H. PRAUSNITZ und J. REITSTÖTTER. Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von Dr. RAPHAEL LIESEGANG. Frankfurt

a. Main. Bd. 24, 12°, 307 Seiten mit 54 Abbildungen. Verlag Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig 1931.

Die Verfasser haben sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, die in zahlreichen Abhandlungen und Patentschriften niedergelegten Einzeltatsachen dieses umfangreichen Gebietes zu sammeln und in kritisch geordneter Form dem Leser zugänglich zu machen. Nach einer kurzen Einleitung über die neueren Ansichten über den Aufbau der Kolloide als Elektrolyte mit komplexen Ionen sowie der Angabe einiger zum Studium der oben genannten Phänomene besonders geeigneter Laboratoriumsgeräte behandeln die Verfasser zunächst in ausführlicher und leicht verständlicher Weise die experimentellen und theoretischen Grundlagen sowie die wissenschaftliche Anwendung dieses Teiles der Elektrochemie der Kolloide. Besonders hervorgehoben sei die saubere Trennung der Begriffe Elektrophorese — Überführung suspendierter oder kolloider Teilchen im elektrischen Felde, Elektroosmose — Flüssigkeitstransport durch Diaphragmen, und Elektrodialyse — elektrischer Transport von Ionen durch Membranen zum Zwecke der Elektrolytbefreiung von Kolloiden. Für den auf dem besprochenen Gebiet tätigen Forscher sind wiederholte Hinweise auf noch vorhandene Widersprüche, nicht restlos befriedigende theoretische Erklärung sowie noch offenstehende Probleme von großem Nutzen. Anschließend behandeln die Verfasser die technische Nutzanwendung der besprochenen Phänomene, die in letzterer Zeit für zahlreiche Gebiete der chemischen Technologie, wie Torfentwässerung, Kautschukgewinnung, Wasserreinigung, Serumreinigung usw., Bedeutung gewonnen hat.

Die Reichhaltigkeit des in mustergültiger Weise dargestellten Materials geht allein aus der Tatsache hervor, daß etwa 800 Patentschriften auszugsweise wiedergegeben werden. Das Buch wird jedem wissenschaftlich oder technisch tätigen Kolloidchemiker ein ausgezeichneter Berater und Wegweiser für weitere Arbeiten sein. F. Feigl.

Optische Messungen des Chemikers und Mediziners von Fritz Löwe. XII, 205 Seiten mit 58 Abbildungen und 4 Spektraltafeln. Technische Fortschrittsberichte. Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen herausgegeben von Prof Dr. B. Rassow. Leipzig, Band 6. Verlag Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig. Preis geh. RM 9·—, geb. RM 10·—.

Optische Methoden haben in den letzten Jahren für den praktisch oder wissenschaftlich tätigen Chemiker ständig an Bedeutung gewonnen, teils für den Nachweis und die Bestimmung anorganischer und organischer Stoffe, teils zur Feststellung von deren physikalischen und chemisch konstitutiven Eigenschaften. Die Monographie von F. Löwe wendet sich in erster Linie an den Experimentalchemiker und Mediziner und stellt vor allem die praktische Ausführung und Anwendung optischer Methoden in den Vordergrund. Dementsprechend ist der Beschreibung von Apparaturen und praktischen Arbeitsweisen ein breiter Raum gewidmet, was vor allem für den in der Experimentalphysik weniger Bewanderten von besonderem Nutzen sein dürfte. In vier Kapiteln über Angewandte Spektroskopie, Photometrie, Refraktometrie und Interferometrie gibt der Verfasser eine ausgezeichnete Darstellung der wichtigsten Methoden dieses Gebietes. Der Abschnitt über Spetralanalyse trägt vor allem den Bedürfnissen des anor-

ganischen Analytikers Rechnung. Ein reichhaltiges Tabellenmaterial zur quantitativen Emissionsspektralanalyse vervollständigt die in jeder Richtung mustergültige Darstellung. Besonders reichhaltig hinsichtlich einer praktischen Anwendung für die Untersuchung organischer Stoffe, wie Erdöl, Zucker, Nahrungsmittel usw., ist der Abschnitt über Refraktometrie. Erwähnenswert ist eine umfaassende Zusammenstellung der einschlägigen Literatur. Das Buch kann sowohl Studierenden als auch Fachleuten wärmstens empfohlen werden.

F. KRUMHOLZ.

Praktikum der organischen und physiologischen Chemie für Mediziner. Von Dr. ERWIN SCHADENDORFF. Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig 1933. 111 Seiten. Klein-8°. Preis brosch. RM 3·—, S 5·—.

Mit diesem etwas über 100 Seiten fassenden Büchlein hat sich der Autor die Aufgabe gestellt, einen Lehrbehelf für die Studierenden der Medizin zu schaffen. Es bringt eine Anleitung zu den chemischen Übungen, wie diese im Rahmen des Chemieunterrichtes für Mediziner an den österreichischen Hochschulen und den Hochschulen der Nachfolgestaaten abgehalten werden. Der große Umfang des Stoffes, der sowohl die organische wie die physiologische Chemie umfaßt, ferner der Umstand, daß viele Studierende, vor allem Absolventen des humanistischen Gymnasiums, fast ohne jede chemische Vorbildung mit diesen Übungen beginnen, läßt diese Aufgabe nicht leicht erscheinen. Es ist hier nicht nur eine gute Organisation des Stoffes notwendig, sondern darüber hinaus auch eine klare und wohldurchdachte Anordnung der Versuche, um Laboratoriumsunfällen vorzubeugen. Schließlich dürfen trotz des Umstandes, daß es sich um ein Praktikum handelt, die wesentlichen theoretischen Grundlagen und Hinweise nicht fehlen, um den Studierenden das Wesen des Versuches, die chemische Reaktion selbst, immer vor Augen zu halten und geistloses Experimentieren zu vermeiden.

Der Autor ist diesen Anforderungen in weitestgehendem Maße gerecht geworden. Im ersten Drittel des Büchleins, in welchem die organische Chemie behandelt wird, werden zunächst die Nachweise der Elemente in organischen Verbindungen besprochen, anschließend werden einfache Versuche angegeben, welche das Charakteristikum der verschiedenen Körperklassen gut erkennen lassen. Überall wurde hier auf die theoretischen Grundlagen hingewiesen und durch klar gezeichnete Formelbilder die Strukturformeln, insbesondere jedoch die einzelnen Atomgruppen deutlich hervorgehoben. Der physiologische Teil, welcher zwei Drittel des Buches umfaßt, beginnt mit Versuchen über Harnstoff und Harnsäure, dann folgen in sich abgeschlossene Zusammenfassungen über Eiweiß, Kohlehydrate, Fette, Enzyme, Blut, Milch, Galle, Verdauung, Harn und Harnsedimente. Dazwischen ist eine kurze Besprechung über Puffer eingefügt. Auch in diesem Abschnitte wurde wieder durch übersichtliche Formelbilder und Abbildungen viel für das raschere Verständnis und die visuelle Einprägung der Formeln getan. Die einzelnen Kapitel wurden überdies sehr zweckdienlich ausgebaut. So wurde z. B. im Kapitel „Eiweiß" auch die quantitative Eiweißbestimmung mit dem ESBACH'schen Albuminimeter ganz wiedergegeben, obwohl diese Bestimmung aus technischen Gründen für ein Praktikum von wenigen Stunden kaum in Frage kommt; im Kapitel „Kohlehydrate" wurden die Versuche mit dem Gär-

röhrchen eingehend beschrieben und auch das Wichtigste über Polarisation aufgenommen. Im Kapitel „Blut" finden sich drei sehr instruktive schematische Zusammenstellungen und eine tabellarische Übersicht über die einzelnen Bestandteile und ihre Mengenverhältnisse. Auch das Kapitel „Harn" bringt eine solche tabellarische Übersicht. Den Abschluß des Büchleins bildet ein Anhang, in welchem die Vorschriften zur Herstellung der wichtigsten, in der physiologischen Chemie verwendeten Reagenzien zusammengestellt sind.

Zusammenfassend kann dieses Praktikum als gut gelungen bezeichnet werden, und es ist anzunehmen, daß es unter den Studierenden viele Freunde finden wird.

A. FRIEDRICH.

The Conductivity of Solutions by CECIL W. DAVIES D. Sc. 2nd Edition. London, Chapman & Hall, Ltd., 1933. Preis 5 Sh.

Das Buch stellt eine Zusammenfassung der neueren theoretischen und experimentellen Ergebnisse über die Leitfähigkeit der Elektrolyte dar. Nach einer kurzen, mehr beschreibenden Einleitung in die klassische Dissoziationstheorie und die Theorie der starken Elektrolyte werden die Anordnungen und Apparate zur Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen und die Methoden zu deren Auswertung besprochen. Besonders eingehend und übersichtlich sind die Gleichgewichte in wässerigen und nichtwässerigen Elektrolytlösungen und die damit zusammenhängenden Fragen (Stärke von Säuren und Basen, Solvolyse, Bildung und Dissoziation von Komplexionen, amphotere Elektrolyte) behandelt. Am Schluß werden einige analytische und technische Anwendungen besprochen; die hier angeschlossenen Ausführungen über die Leitfähigkeitstitration, in der wohl alle praktischen Fälle berücksichtigt werden, soll besonders erwähnt werden.

Die Darstellung DAVIES' vermeidet alle komplizierteren mathematischen Beweise, dringt aber doch recht tief in die theoretischen Fragen ein. Die Ansicht, daß man, abgesehen von den verdünntesten Lösungen, in einigen Lösungsmitteln sehr großer Dielektrizitätskonstante interionische Attraktion und teilweise Dissoziation zu beachten hat, die der Autor in einigen wertvollen eigenen Beiträgen vertreten hat, wird überall in den Vordergrund gestellt. Obwohl der Referent ihm im Prinzip völlig zustimmt, steht er der Art der quantitativen Durchrechnung doch in einigen Fällen ein wenig skeptisch gegenüber, auch scheint es ihm, daß die nicht englische Literatur ein wenig stiefmütterlich behandelt wurde.

Das Buch wird allen jenen, die sich mit Leitfähigkeitsmessungen nicht zum Selbstzweck beschäftigen, ein wertvoller Führer und Berater sein, und ist auch für den Spezialisten wegen des reichen verwerteten Materials und der Konsequenz der Behandlungsweise von großem Interesse.

PH. GROSS.

Struktur der Materie. 4 Vorträge von P. DEBYE. Mit 21 Textabbildungen. Hirzel, Leipzig 1933. 50 Seiten. Geheftet RM 3·—.

In letzter Zeit wurden die klassischen Vorstellungen der Chemie über den Bau der Moleküle, die bis dahin, obgleich von außerordentlichem phänomenologischen Wert, doch nur einen mehr hypothetischen Charakter hatten, durch die direkte röntgeninterferometrische Vermessung von Atomabständen im Molekül in den Rang gesicherter Experimentalergebnisse erhoben. Hierzu kam die Er-

forschung der polaren Struktur, das heißt des elektrischen Aufbaues der Moleküle als eine weitere Stütze. Beide Methoden, im ersten und zweiten Vortrag behandelt, geben Aufschluß über bis dahin unbeantwortbare Fragen und wirken ihrerseits weiter befruchtend. Im dritten Vortrag werden die Ergebnisse neuerer Untersuchungsmethoden (Rayleigh-Streuung und Streuung von Röntgenstrahlen an Flüssigkeiten) über die Struktur des flüssigen Aggregatzustandes geschildert. Der vierte Vortrag behandelt die Struktur der Elektrolytlösungen, das Zustandekommen und die Eigenschaften der in der Theorie der Ionenlösung so fundamental gewordenen Ionenwolke.

Viele von den in der kleinen Schrift behandelten Fragen, auf Gebieten, die von DEBYE erschlossen und unter seiner Leitung im Leipziger physikalischen Institut weiter erforscht werden, sind von unmittelbarem Interesse für jeden Chemiker. In diesem klar und lebendig geschriebenen Büchlein, das doch fern von jeder, leider so häufigen Oberflächlichkeit ist, hat der Verfasser den „manchmal geäußerten Wunsch", die von ihm in Deutschland, England und Amerika gehaltenen Vorträge in Druck zu geben, „in der Form, in der sie gehalten wurden, so daß nicht nur der Fachmann sie verstehen konnte", voll erfüllt. PH. GROSS.

Grundriß der physikalischen Chemie. Von ARNOLD EUCKEN. 4. Aufl., mit 179 Abbildungen. Akadem. Verlagsges., Leipzig 1934. Preis brosch. RM 27·—, geb. RM 29·—.

Der bekannte Grundriß EUCKEN's liegt nun in vierter Auflage vor. Der Inhalt und Umfang ist gegenüber der zweiten Auflage gewachsen; der Umfang beträgt jetzt aber nur zirka zwei Drittel der Auflage, die als Lehrbuch der chemischen Physik erschien. Diese Reduktion gelang auf zwei Weisen: Es wurden zunächst die für den Chemiker wichtigsten Teile der physikalischen Chemie, insbesondere die Grundgesetze, ganz in den Vordergrund gestellt und eingehendst behandelt, während weniger Wichtiges und weitere Folgerungen nur kurze Erwähnung finden. Weiters wurde die gesamte Stoffanordnung neu und noch straffer gegliedert als in früheren Auflagen.

In den ersten drei Kapiteln, die ungefähr die Hälfte des Buches einnehmen, wird die chemische Thermodynamik behandelt, die notwendigen kinetischen und statistischen Ergänzungen sind den thermodynamischen Beweisführungen jeweils angefügt. Das 4. Kapitel behandelt im wesentlichen die chemische Kinetik. Das 5. Kapitel stellt eine kurze Einführung in die Optik unter besonderer Berücksichtigung des für den Chemiker Wichtigen dar, während das 6. der Elektrizitätslehre, der Bedeutung elektrischer Kräfte in der Chemie (polare Bindung, Dipoltheorie) und der Elektrochemie im engeren Sinne gewidmet ist. Das 7. Kapitel behandelt alle mit den Quantengesetzen zusammenhängenden Erscheinungen, die Theorie der Spektren, photochemische Prozesse, periodisches System, und schließt mit einigen Betrachtungen über die unpolare chemische Bindung. Der gesamte Stoff ist also bewußt noch konsequenter wie in den früheren Auflagen nach dem Gesichtspunkt der Gesetze, welche die Erscheinungen beherrschen, geordnet, wodurch zwar Dinge, die der Geschichte der Entwicklung nach zusammengehören und meistens auch nahe benachbart dargestellt werden, auseinanderfallen, aber

dem Zweck des Buches, den Lesern „Verständnis für physikalisch-chemische Vorgänge und eine gewisse Fähigkeit, physikalisch-chemisch zu denken", zu vermitteln bei einem Minimum an Umfang gedient wird. Die in dieser Auflage zum erstenmal eingefügten Rechenaufgaben werden nicht nur dazu beitragen, daß der Leser die praktische Anwendung der Gesetze erlernt, sondern ihn auch auf Mißverständnisse oder zuweilen unbemerkt gebliebene Verständnislücken führen. Die strenge Beweisführung in den grundlegenden Teilen, die einen Vorzug früherer Auflagen bildete, blieb erhalten. Die Anforderungen, die an die mathematischen Vorkenntnisse des Lesers gestellt werden, sind dieselben wie in früheren Auflagen geblieben.

Die neue Auflage des EUCKEN'schen Grundrisses wird wie die früheren sicherlich weiteste Verbreitung unter den fortgeschrittenen Studenten finden.

PH. GROSS.

Deutsch-englisches Fachwörterbuch der Metallurgie (Eisen- und Metallhüttenkunde). Von HENRY FREEMANN. Leipzig, Otto Spamer G. m. b. H. 1. Teil Deutsch-Englisch, 1933. 327 S. Geb. RM 25·—.

Mit dem Erscheinen dieses Fachwörterbuches steht den Fachleuten erstmalig ein kleines, gegenüber den bisher erschienenen großen Wörterbüchern sehr handliches, speziell auf Reisen gut verwendbares Büchlein zur Verfügung. Beim Aufbau des Wörterbuches wurde in erster Linie der praktische Zweck berücksichtigt; nicht nur rein technische Spezialausdrücke wurden aufgenommen, sondern darüber hinaus findet man auch solche Worte, die allgemein in der Fachliteratur anzutreffen sind. Diese sind, in einem allgemeinen Vokabularium zusammengefaßt, dem Buche beigegeben und erübrigen ein Nachschlagen der nicht technischen Ausdrücke in einem zweiten Wörterbuch; gerade diese Art des Aufbaues ist besonders anerkennenswert und praktisch. Ferner sind diesem Vokabularium Umrechnungstabellen und Kurzzeichen technischer Einheiten und physikalischer Größen vorangestellt.

Die Grundlage dieses Wörterbuches bildet, wie der Verfasser in seiner Vorrede sagt, ein vieljähriges Studium von mehreren hundert, zum Teil mehrbändigen deutsch-englischen Fachwörterbüchern und die Bearbeitung von mehr als 1200 einschlägigen Katalogen, wobei eine reichliche Sammlung von Fachausdrücken hinsichtlich konstruktionstechnischer Einzelheiten, von metallurgischen Öfen, Schweißaggregaten, Laboratoriumsausrüstungen und dergleichen resultierte. Das Werk umfaßt folgende Hauptgruppen: Rohstoffe, Hochofen und seine Erzeugnisse, die Erzeugung von Stahl, die Formgebungsarbeiten, Werkstoffkunde, Werksanlagen und Betriebseinrichtung, Betriebswirtschaft, Metallhüttenwesen und Wirtschaft.

Zusammenfassend muß gesagt werden, daß das vorliegende Buch sehr empfohlen werden kann, und die Hoffnung ausgesprochen werden soll, daß der zweite Teil, englisch-deutsch in derselben guten Ausführung, bald erscheinen möge.

M. NIESSNER.

VARIA.

60. Geburtstag. Der Verleger unserer Zeitschrift, Herr EMIL HAIM, vollendete am 7. Mai sein 60. Lebensjahr. Diesen Anlaß möchten wir nicht vorübergehen lassen, ohne auch unsere herzlichsten Glückwünsche zum Ausdruck zu bringen.

Welche außerordentlichen Verdienste Herr HAIM sich in den schwierigsten Zeiten um die Entwicklung der „MIKROCHEMIE" erworben hat und mit welcher Opferwilligkeit und mit welchem Idealismus er jederzeit für das Gedeihen dieser Zeitschrift sich betätigt, kann nur der ermessen, der in gleicher Weise wie wir Gelegenheit hat, mit ihm ständig zusammenzuarbeiten. Wenn unsere Zeitschrift sich einer internationalen Wertschätzung erfreut, so ist es nicht zuletzt Herr HAIM, der zu diesen Erfolgen beigetragen hat. Für all dies sind wir ihm zu Dank verpflichtet. Wir wollen ihm auch dafür danken, daß er, seine vielfachen Beziehungen verwertend, keine Gelegenheit außer acht läßt, die Mikrochemie im allgemeinen zu fördern.

Mögo es Herrn HAIM vergönnt sein, in voller Tatkraft und Rüstigkeit noch viele Jahre der Wissenschaft zu dienen.

DIE REDAKTION.

Vortrag: Am 17. April cr. hielten die Professoren der Universität New York Dr. J. B. NIEDERL und Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER, unter Assistenz von Dr. H. ALBER, einen Vortrag an der Loyola College in Baltimore über: „Ausgewählte Kapitel aus der Mikrochemie."

47. Hauptversammlung des Vereines deutscher Chemiker in Köln a. Rh. 22. bis 26. Mai 1934. Im vorläufigen Fachgruppenprogramm dieser Veranstaltung sind unter anderem nachfolgende Vorträge angekündigt: I. Fachgruppe für analytische Chemie: Verhandlungsthema: „Die Verwendung organischer Fällungsmittel in der analytischen Chemie". Dr. H. FISCHER, Berlin: „Dithizon als Reagens in der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse". — Prof. Dr. H. FUNK, München: „Über die quantitative Bestimmung verschiedener Metalle mittels Anthranilsäure". — Dr. P. KLINGER, Essen: „Bestimmung des Zirkons mit Hilfe von Phenylarsinsäure". — Prof. Dr. SCHLEICHER, Aachen: „Trennungsgänge in der qualitativen Mikroanalyse". — Dr. K. W. FRÖHLICH, Schwäbisch Gmünd: „Die quantitative Trennung von Silber, Gold und Platin mittels konzentrierter Schwefelsäure" (Einzelvortrag). — II. Fach-

gruppe für anorganische Chemie: Dr. W. Siecke, Frankfurt a. M.: „Verarbeitung von Schwefelwasserstoff auf Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren". — III. Fachgruppe für organische Chemie: K. Alder, Kiel: „Die thermische Polymerisation des Cyclopentadiens". — Prof. Dr. J. v. Braun, Frankfurt a. M.: „Amid- und Imidchloride, ihre Umformungen und synthetischen Verwendungen". — Prof. Dr. K. Freudenberg, Heidelberg: „Beiträge zur Chemie der Stärke und anderer Polysaccharide". — Dr. A. Hesse, München: „Über die industrielle Verwendung von Enzymen und die technisch-wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet". — Prof. Dr. P. Pfeiffer, Bonn: „Zur Stereochemie tricyclischer Nebenvalenzringe". — Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg: „Über die Konstitution der Cellulose". — VI. Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralöl-Chemie: Hauptthema: „Chemie und Technologie der Braunkohle". Dr. H. Brückner, Karlsruhe: „Propan und Butangas". — Dr. Koetschau, Hamburg: „Extinktionskoeffizienten von Mineralschmierölen". — Prof. Dr. L. Ubbelohde, Berlin: „Über den deutschen Mineralölwirtschaftsplan". — IX. Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie: Dr. W. Weltzien, Krefeld: „Aktuelle Fragen der Kunstseide in Verarbeitung und Färberei". — X. Fachgruppe für Photochemie und Photographie: Dr. P. Harteck, Cambridge: „Über den derzeitigen Stand der Photochemie". — XIII. Fachgruppe für Wasserchemie: Dr. L. Fresenius, Wiesbaden: „Gegenwärtige Probleme der Mineralwasserforschung". — XIV. Fachgruppe für Landwirtschaftschemie: Reg.-Rat Dr. L. Seidler, Berlin: „Welche Aufgaben fallen dem Chemiker bei der Durchführung des Futtermittelgesetzes zu?" — Prof. Dr. O. Spengler, Berlin: „Liegt die Holzverzuckerung im Interesse der deutschen Volkswirtschaft?" — XVI. Fachgruppe für Luftschutz: Dr. R. Lepsius, Berlin: „Die chemischen Grundlagen des Feuerschutzes und seine nationalwirtschaftliche Bedeutung".

Die Hauptversammlung der DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., findet gemeinsam mit der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker während der kommenden großen Wiederaufbau-ACHEMA, Ausstellung für chemisches Apparatewesen, in der Zeit vom 23. bis 25. Mai 1934 in Köln statt.

Das Verhandlungsthema lautet:

„Forschungsstätten des chemischen Apparatewesens in Wissenschaft und Technik."

Weitere Auskünfte bei: DECHEMA, Hauptgeschäftsstelle, Seelze bei Hannover.

Das chemische Laboratorium auf der Achema VII. Auf der vom 18. bis 27. Mai 1934 in Köln a. Rh. stattfindenden Achema VII-Ausstellung für chemisches Apparatewesen werden fast alle führenden Firmen der Laboratoriumsbranche vertreten sein. Analytische Apparate aller Art, sowohl für Gewichts- als auch für Maßanalyse, elektroanalytische, elektrometrische, kolloidchemische, potentiometrische, photochemische und mikrochemische Apparaturen werden in reicher Fülle zur Schau gestellt werden neben den speziellen optischen, elektrischen und feinmechanischen Apparaturen und Instrumenten aus Glas, Metall und sonstigen Werkstoffen. Desgleichen werden die in jedem Laboratorium benötigten Hilfsgeräte und Materialien ausgestellt. — Auskunft: Dechema, Selze bei Hannover.

Max Buchner, Dr. phil., Dr. ing. e.h., Ehrensenator der Technischen Hochschule Braunschweig, ist am 10. April gestorben. Mit ihm ist der Begründer und eifrigste Förderer einer gemeinsam von Ingenieuren und Chemikern zu betreibenden Erforschung des chemischen Apparatewesens dahingegangen. BUCHNER hat 1918 in Erkenntnis der Wichtigkeit und Bedeutung vollkommener chemischer Apparaturen die Fachgruppe für chemisches Apparatewesen im Verein deutscher Chemiker, die spätere DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen), sowie die ACHEMA (Ausstellungen für chemisches Apparatewesen) gegründet und die Anregung zur Normung chemischer Apparate und Geräte gegeben.

Achema VII-Flugblatt Nr. 2 liegt dieser Lieferung bei.

Microchemical Club of Great Britain. The first Annual General Meeting of the Microchemical Club was held on Saturday, March 17, at the Lister Institute, Chelsea, London, over 40 members and visitors being present.

The following officers and committee were elected for the year 1934—35:

Chairman: Dr. JANET MATTHEWS (Imperial College, London);

Hon. Treasurer and Librarian: Dr. L. H. N. COOPER (Marine Biological Laboratory, Plymouth);

Hon. Secretary: Dr. S. J. FOLLEY (National Institute for Research in Dairying, Reading);

Committee: MISS I. H. HADFIELD (National Physical Laboratory, London), DOCTORS A. LEVI (Cancer Hospital [Research], London), P. LEWIS DALE (L. M. S. Research Dept., London), D. G. DAVIES (Aberystwyth), H. I. COOMBS (Queen's Hospital, Birmingham).

The following communications were read at the first scientific meeting which took place before the Annual General Meeting:

"*A Preliminary Report on the Use of Potassium Mercury Selenocyanate as a Reagent for Cobalt, Nickel, Zinc, and Cadmium*" — by Dr. BENEDETTI-PICHLER (read by Dr. MATTHEWS).

The corresponding thiocyanate is not entirely satisfactory and it was hoped that an improvement might be obtained by replacing sulphur with selenium. The preparations of KCNSe, and $K_2Hg(CNSe)_4$ were described. The solutions of the latter did not keep, but the solid is sufficiently stable. Tests may be carried out in neutral or slightly acid solution. The precipitates obtained with Co, Ni, Cd, and Zn salts are similar to those obtained with thiocyanate, and their crystalline appearance under the microscope was illustrated with slides. The Cu precipitate is amorphous and therefore unsuitable for use as a qualitative test. The phenomena with some mixtures of the above metals were described. The reagent is especially valuable for zinc.

A new form of weighing bottle was described, which is more convenient for the transfer of substances to another vessel after weighing.

"*A Rapid Method for the Determination of Molecular Weight Using the Barger Principle*" — by Miss I. H. HADFIELD.

Equilibrium is more quickly established if the surface area of one of the solutions is increased. An apparatus was described by means of which the surface area of the standard solution may be greatly increased. This is especially useful for solutions of low vapour pressure.

"*Notes on the Determination (a) of Metals in Salts, and (b) of Halogens and Sulphur*" — by Dr. H. T. COOMBS.

(a) The sources of error in the original Pregl method are: (1) The air supply is unregulated; (2) Oxygen is not used and salts containing much carbon require oxygen; (3) Creeping of the sulphuric acid; (4) Spitting, especially with carbonates; (5) Pyrosulphate formation; (6) Bending of the tube. To correct these errors the Pregl bent tube is replaced by a straight silica tube with a regulated oxygen supply. The boat is placed inside a special platinum container which is weighed with it. In some cases it is advisable to distil the sulphuric acid from a second boat placed farther along the tube.

(b) Faults of the original Pregl method are: (1) The tube is liable to bend and crack; (2) The completeness of absorption is considered questionable; (3) Subsequent washing out of the absorption solution is slow and inconvenient; (4) Pure $NaHSO_3$ solutions are difficult to prepare. Therefore a new type of silica tube with absorption bulbs blown on is used. A ground glass joint is preferred to a rubber joint at the oxygen inlet end. $NaHSO_3$ is replaced by Na_2AsO_3.

"*Filtration Methods in Gravimetric Micro Analysis*" — by Dr. D. GWYNNE-DAVIES.

Methods of filtration in microanalysis were discussed in relation to the ratio of the weight of the precipitate to that of the filter, which should be small. The surface area of the filter should also be small. A simple apparatus incorporating these features was shown, and its application to the determination of zinc in river water described.

"*Some Delicate Colorimetric Methods for the Analysis of Natural Waters*" — by Dr. L. H. N. COOPER.

For the analysis of sea water, especially at sea, only colorimetric methods are available. The application of known methods to the determination of phosphate, silicate, nitrate, nitrite, ammonia, copper, and iron in sea water was described. A special comparison apparatus for the molybdate colour with silicates was exhibited. The author had found that in a long series of colorimetric determinations, the first one was rarely reliable. It is advisable not to compare the same colours consecutively too often, and a complete rest of a quarter of an hour in every hour is necessary.

Demonstrations were given of "(1) *An Electrically Heated Micro Kjeldahl Furnace*, (2) *An Improved Screw Plunger for the Rehberg Type Micro Burette*", by S. J. FOLLEY; "*A Simple Micro Soxhlet Extractor*", by A. R. LOWE; "*Micro-Sublimation and Melting Point Apparatus*", by J. MATTHEWS; "*Colorimetric Determination of Glucosamine and Acetyl Glucosamine*", by W. T. J. MORGAN and A. L. ELSON.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN.

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).
Prof. Dr. A. DARDIEU *(wird später ankündigen).*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS, Dr. A. VERDINO und Dr. E. SCHADENDORFF: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach Pregl, Tag und Zeit nach Vereinbarung.* (Inskription nur mit schriftlicher Zustimmung des Institutsvorstandes.) Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.
Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse).*

Institut für Biochemie und Mikrobiologie.
Prof. Dr. F. FUHRMANN *(wird später ankündigen).*
Privatdozent Dr. J. DONAU *(wird später ankündigen).*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.
Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*
Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.
Privatdozent Dr. F. FEIGL: *Tüpfelanalyse.*

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.
Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Technologisches Institut der Hochschule für Welthandel.
Privatdozent D. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskope.* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

TSCHECHOSLOWAKEI:

PRAG:

Chemisches Laboratorium der Universität:

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*

Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität:

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

NEW YORK:

Universität New York, Washington Square College und Graduate School.

Unterricht in der organischen Mikroanalyse:

Einführung der organischen Mikroanalyse an der Universität New York, Washington Square College, New York City: September 1925.

Offizieller Pflichtgegenstand (Graduate Kurs No. 202) für Vorgeschrittene am Washington Square College und Graduate School der Universität New York, New York City: Seit September 1928.

Anzahl der Studenten: etwa 20 jedes Jahr.

Leiter des organisch-mikroskopischen Unterrichtes: Prof. Dr. J. B. NIEDERL und Assistenten.

Anorganische Mikroanalyse (Undergraduate): Offizieller Kurs Nr. 44 am Washington Square College der New York University. Eine Vorlesungsstunde und 5 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch ein Semester. Teilnehmerzahl durchschnittlich 30 Studenten. Unter der Leitung von Assistant Prof. Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER und Assistenten.

Sommerkurs für organische und anorganische Mikroanalyse. Die Kurse finden unter der Leitung der Professoren Dr. J. B. NIEDERL und Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER unter Assistenz von Dr. H. ALBER statt.

Polytechnic Institute von Brooklyn (N. Y.).

Chemische Mikroskopie. Eine Vorlesungsstunde und 2 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch 2 Semester hindurch. Unter der Leitung von Prof. Dr. W. F. WHITMORE und Assistenten.

Sofern analoge Unterrichtmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist der Verlag nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

EMIL HAIM & CO., WIEN UND LEIPZIG

QUALITATIVE CHEMISCHE ANALYSE NACH DEM SCHWEFELNATRIUMGANG.

Unter Mitarbeit von
Hofrat Dr. techn. h. c. et phil. **Georg Vortmann †**
bearbeitet und herausgegeben von
Prof. Ing. **Robert Lieber.** VIII und 184 Seiten Oktav. 1933.

RM 7.50, S 12.75
In Leinen gebunden RM 9.–, S 15.30

Das vorliegende Buch bringt den Schwefelnatriumgang, der heute außer an der Technischen Hochschule in Wien auch an andern Instituten und Schulen sowie in der Praxis eingeführt ist, in ganz neuer Durcharbeitung und enthält alle Teile, die als theoretisches Rüstzeug zur Analyse notwendig sind. Besonderen Wert erhält das Buch durch die Anleitungen, wie Fehler zu vermeiden, bzw. gemachte Fehler zu entdecken sind. Reichliche Literaturangaben bieten die Möglichkeit zur Vertiefung in fallweise besonders interessierende Fragen.

PRAKTIKUM DER ORGANISCHEN UND PHYSIOLOGISCHEN CHEMIE FÜR MEDIZINER. VON DR. ERWIN SCHADENDORFF.

Assistenten am Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.
IV und 111 Seiten Kleinoktav. 1933.

RM 3.–, S 5.–

Aus dem Bedürfnis nach einem Buch, das der Einteilung und dem Stoff des Chemieunterrichtes für Mediziner an den Hochschulen Österreichs und der Nachfolgestaaten entspricht, entstanden, soll dieses Praktikum als Grundlage für die organisch- und physiologisch-chemischen Übungen dienen, zugleich die Vorgänge beim Experimentieren erklären und auf die Zusammenhänge in der organischen Chemie und besonders in der Biochemie hinweisen.